

Wantiê Teles Adorno

**OBTENÇÃO DE SUCO DE MORANGO COM ALTO TEOR DE  
ANTIOXIDANTES POR CRIOCONCENTRAÇÃO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Coorientador: Dr.<sup>a</sup> Katia Rezzadori

Florianópolis - SC  
2016

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

Adorno, Wantiê Teles

Obtenção de suco de morango com alto teor de antioxidantes por  
crioconcentração / Wantiê Teles Adorno ; orientador, José Carlos Cunha  
Petrus ; coorientador, Katia Rezzadori. – Florianópolis, SC, 2016.  
102 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Antioxidantes. 3. Crioconcentração. 4. Suco  
de morango. I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Rezzadori, Kátia. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Wantiê Teles Adorno

**CONCENTRAÇÃO DE POLIFENÓIS A PARTIR DE SUCO DE  
MORANGO POR MICROFILTRAÇÃO E  
CRIOCONCENTRAÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de processos da Indústria de Alimentos**, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de março de 2016.

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
Orientador

---

Dr.<sup>a</sup> Katia Rezzadori  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Marco Di Luccio  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mara Gabriela Novy Quadri

---

Prof. Dr. Haiko Hense

---

Dr.<sup>a</sup> Natália Mezzomo



Este trabalho é dedicado a Deus, por me dar forças. Aos meus pais, José Valdir Adorno e M<sup>a</sup>. das Graças Teles e minha noiva Camilla Malta.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Pai Celestial, por uma vida cheia de aprendizado, derrotas e conquistas.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus pela orientação, confiança e contribuições para realização deste trabalho.

Aos meus pais, José Valdir e Graça Teles, pelo seu amor e incentivo em todos momentos dessa jornada.

A minha noiva Camilla Malta, por esta sempre ao meu lado em todos os momentos, sempre com carinho, atenção e amor. Te amo!

A minha coorientadora Katia, por sempre estar disponível para dúvidas e pela boa convivência diária dentro do LABSEM.

A família LABSEM ou LABFESTA, pela amizade criada durante o mestrado, em especial pelos churrascos, conversas e muitos dias de almoço, vocês moram no meu coração sem pagar aluguel.

A todos os amigos da Pós, pelos momentos de estudo na BU e momentos de descontração que passamos juntos, em especial a Cris, Palloma e Pâmela por todos os momentos.

Os membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições a este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

A Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que de forma direta e indireta contribuíram para a conclusão dessa etapa.





"Uma das maiores dádivas de Deus para nós é a alegria de tentar de novo, porque nenhum fracasso precisa ser definitivo."

(Thomas S. Monson)

## RESUMO

Trabalhos científicos têm demonstrado os efeitos benéficos do morango, principalmente relacionados as suas propriedades antioxidantes, em razão de seu alto teor de compostos fenólicos e antocianinas. Assim, o objetivo deste trabalho foi concentrar compostos bioativos do suco de morango, pelo método de crioconcentração em blocos, utilizando o suco de morango *in natura* e as correntes de permeado e retido do processo de microfiltração. O suco *in natura* e as frações (concentrado e gelo) da crioconcentração foram avaliados quanto à atividade antioxidante (DPPH e ABTS), fenólicos totais, antocianinas totais, representada pela pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, propriedades reológicas e cor. A partir dos resultados obtidos observou-se que o método de crioconcentração em blocos resultou na concentração de fenólicos totais, mantendo a eficiência do processo acima de 66% para os sucos *in natura* e retido e 44% para o suco permeado. Ainda, verificou-se que a concentração de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo aumentou cerca de 4 vezes para todos os sucos. Com relação à atividade antioxidante, os valores foram significativamente maiores nos concentrados obtidos do que no suco inicial. O maior potencial antioxidante encontrado foi para o suco retido na última etapa do processo, com atividade cerca de 7 vezes maior que o suco inicial. A atividade antioxidante pode ser correlacionada com o teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo. Com o avanço das etapas de crioconcentração foi observado um aumento nos fatores de concentração no teor de sólidos totais, com um aumento médio de aproximadamente 330% para suco *in natura*, 290% suco retido e 235% suco permeado. Com relação às propriedades reológicas, observou-se um comportamento de fluxo newtoniano para todos os sucos e frações da crioconcentração. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o método de crioconcentração em blocos, aplicado ao suco de morango, forneceu um produto de maior a atividade antioxidante e concentração de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, o que mostra ser este um método viável para a concentração dos compostos bioativos do morango.

**Palavras-chave:** Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, *fragaria* x *ananassa*, ABTS, DPPH.



## ABSTRACT

Scientific studies have shown the beneficial effects of strawberries, mainly of those related to its antioxidant properties related to the high content of phenolic compounds and anthocyanins. Therefore, the aim of this work was to concentrate bioactive compounds from strawberry juice by block freeze concentration method, using strawberry fresh juice and the permeate and retentate streams obtained by microfiltration process. Fresh juice and fractions (concentrate and ice) of the freeze concentration were assessed for their antioxidant activity (DPPH and ABTS), total phenolic compounds, anthocyanins, represented by pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, rheological properties and color. After freeze concentration was verified an increase in the concentration of total phenolics, reached an efficiency above 66% for both, natural juice and retained, and 44% for the permeate juice. Moreover, the concentration of pelargonidin-3-*O*-glucoside increased around 4-folds for all juices. Regarding the antioxidant activity, the values were significantly greater in the concentrates obtained than the original juice. The greatest antioxidant activity was obtained for retentate juice in last step of the process, with activity about 7-folds higher than the original juice. Antioxidant activity can be correlated with the content of pelargonidin-3-*O*-glucoside. Also, after each freeze concentration stage was observed an increase in total solids contents of approximately 330%, 290%, 235% for fresh juice retentate and permeated juice, respectively. Concerning to the rheological properties, a Newtonian flow behavior was detected for all fractions. Thus, the present study suggest that freeze concentration, applied to the strawberry juice, provide greater product antioxidant activity and pelargonidin-3-*O*-glucoside concentration, showing as a viable method for the concentration of strawberries bioactive compounds.

**Keywords:** Pelargonidin-3-*O*-glucoside, *fragaria* x *ananassa*, DPPH, ABTS.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura básica das antocianidinas.....	25
Figura 2: Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos. ....	26
Figura 3: Curva de fluxo de alguns tipos de fluidos (a) independentes do tempo. ....	31
Figura 4: Diagrama representando o espaço de cores CIELAB.....	33
Figura 5: Modo de extração por imersão direta. ....	34
Figura 6: Fluxograma de preparo do suco e correntes da microfiltração. ....	36
Figura 7: Fluxograma do processo de crioconcentração.....	37
Figura 8: Aparato para realização da crioconcentração. ....	37
Figura 9: Teor de sólidos totais dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração para o suco in natura. ....	44
Figura 10: Teor de sólidos totais dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração do suco retido pela membrana de microfiltração. ....	45
Figura 11: Teor de sólidos totais para dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração do suco permeado pela membrana de microfiltração. ....	46
Figura 12 - Cromatograma do suco de morango in natura - CLAE/DAD com detecção em 520 nm.....	53
Figura 13: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco in natura. SI - suco in natura inicial; C - concentrado e G - gelo, após a crioconcentração. ....	57
Figura 14: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco permeado. SP- suco permeado inicial; C- concentrado; G - gelo após a crioconcentração..	57
Figura 15: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco retido inicial. SR - suco retido inicial; C - concentrado e G - gelo após a crioconcentração.....	58
Figura 16 - (SI) Suco in natura, (C) concentrado, (G) gelo. ....	61
Figura 17 - (SR) Suco retido, (C) concentrado, (G) gelo.....	61
Figura 18 - (SP) Suco permeado, (C) concentrado, (G) gelo.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de compostos fenólicos totais (CFT) do suco inicial de morango <i>in natura</i> , retido e permeado, dos concentrados e dos gelos de cada etapa da criocentralização e eficiência dos processos em relação ao teor de CFT. ....	48
Tabela 2 - Atividade antioxidante do suco <i>in natura</i> determinada pelos métodos DPPH e ABTS. ....	49
Tabela 3 - Atividade antioxidante do suco retido determinada pelos métodos DPPH e ABTS. ....	50
Tabela 4 - Atividade antioxidante do suco permeado determinada pelos métodos DPPH e ABTS. ....	51
Tabela 5 - Antocianinas totais expressas em mg equivalentes de pelargonidina-3-O-glicosídeo por 100 mL. ....	54
Tabela 6 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango <i>in natura</i> obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton. ....	59
Tabela 7 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango retido obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton. ....	60
Tabela 8 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango permeado obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton. ....	60
Tabela 9 - Resultados para os parâmetros de cor $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ obtidos para o suco <i>in natura</i> e todas as etapas de criocentralização. ....	62
Tabela 10 - Resultados para os parâmetros de cor $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ obtidos para o suco permeado e todas as etapas de criocentralização. ....	63
Tabela 11 - Compostos orgânicos voláteis do suco <i>in natura</i> e etapas da criocentralização, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC). ....	65
Tabela 12 - Compostos orgânicos voláteis do suco permeado e etapas da criocentralização, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC). ....	66
Tabela 13 - Compostos orgânicos voláteis do suco retido e etapas da criocentralização, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC). ....	67
Tabela 14 - Compostos orgânicos voláteis do suco <i>in natura</i> e etapas da criocentralização. ....	88
Tabela 15 - Compostos orgânicos voláteis do suco permeado e etapas da criocentralização. ....	93

Tabela 16 - Compostos orgânicos voláteis do suco retido e etapas da crioconcentração. ....	97
---	----



## LISTA SIGLAS E SÍMBOLOS

- $\tau$  - tensão de cisalhamento (N.m<sup>2</sup> ou Pa)  
 $\mu$  - viscosidade absoluta ou dinâmica (Pa.s)  
 $\gamma$  - taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)  
 $\mu_a$  - viscosidade aparente (Pa.s)  
 $\tau_0$  - tensão inicial de cisalhamento (N·m<sup>-2</sup> ou Pa)  
K - índice de consistência do modelo Lei da potência (Pa.sn)  
n - índice de comportamento do fluido do modelo Lei da potência (adimensional)  
DM<sub>n</sub> - conteúdo matéria seca (g) do concentrado de cada etapa da crioconcentração  
DM<sub>0</sub> - conteúdo total de matéria seca (g) do suco inicial.  
AT<sub>n</sub> - atividade antioxidante no concentrado (mg) em cada etapa da crioconcentração  
AT - atividade antioxidante do gelo (mg) em cada etapa.  
E% - eficiência do processo  
SI - suco *in natura*  
SP - suco permeado  
SR - suco retido  
C - concentrado  
G - gelo

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>21</b>
<b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1. Morango .....	23
2.2. Compostos fenólicos.....	24
2.3. Crioconcentração .....	26
2.4. Determinação da atividade antioxidante .....	28
2.5. Reologia.....	30
2.6. Análise de cor .....	32
2.7. Caracterização de compostos voláteis .....	33
<b>3.MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1. Material .....	35
3.2. Preparo do suco de morango.....	35
3.3. Crioconcentração .....	36
3.3.1. Fator de concentração (FC) e Eficiência (E) da crioconcentração .....	37
<b>3.4.DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....</b>	<b>39</b>
3.4.1. Método DPPH (Capacidade de captação do radical livres) .....	39
3.4.2. Método ABTS (Método de descoloração do radical ABTS) .....	39
3.5. Teor de compostos fenólicos totais.....	40
3.6. Determinação de antocianinas por cromatografia de alta eficiência (CLAE/DAD). .....	40
3.7. Análise reológica .....	41
3.8. Análise de cor .....	42
3.9. Teor de sólidos solúveis e totais .....	42
3.10. Perfil de compostos orgânicos voláteis.....	42
3.11. Análise estatística .....	43
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1. Matéria seca total e fator de concentração .....	43
4.2. Eficiência na concentração de compostos fenólicos .....	46
4.3. Atividade antioxidante <i>in vitro</i> (DPPH e ABTS).....	49
4.4. Quantificação de antocianinas por cromatografia líquida de alta eficiência.....	52
4.5. Análise reológica .....	56
4.6. Análise de cor .....	61
4.7. Compostos orgânicos voláteis .....	64
<b>5.CONCLUSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO A. ....</b>	<b>88</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A busca pela longevidade, têm levado a população a consumir alimentos que supram não somente as necessidades nutricionais básicas, mas também que previnam algumas patologias (KAUR; DAS, 2011). Este contexto engloba os alimentos funcionais, sendo capazes de reduzir os riscos de doenças como o câncer, obesidade e algumas patologias cardiovasculares (HOLLMAN, 2001; WILLCOX; CATIGNANI; LÁZARO, 2003; YILDIZ; EYDURAN, 2009).

Neste segmento de alimentos, os frutos vermelhos se destacam quanto ao consumo, grande aceitação por seu sabor, aroma, aparência e pela presença de compostos fenólicos, estando intimamente associados a diversas atividades farmacológicas, em destaque a prevenção de doenças crônicas, como obesidade e câncer (AABY et al., 2012). Dentre os frutos vermelhos, pode-se destacar o morango (*Fragaria x ananassa* Duch), um pseudofruto conhecido por sua coloração, aroma e sabor, sendo consumido mundialmente nas condições *in natura* ou nas formas de geleias, caldas, sucos e sorvetes (GIMÉNEZ; ANDRIOLO; GODOI, 2008; CEREZO et al., 2010).

A produção de morango teve um crescimento significativo no Brasil. O país tem uma área plantada de aproximadamente 4.000 hectares e a produção anual é estimada em aproximadamente 105 mil toneladas de frutas por ano. Os principais estados produtores são Minas Gerais, Rio Grande do Sul, São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina e Distrito Federal (JUNIOR et al., 2014).

A cor vermelha é um importante componente para aparência do pseudofruto, funcionando como um atrativo aos consumidores (CORDENUNSI et al., 2002). Esta coloração vermelha se deve as antocianinas presentes no morango, principalmente na epiderme e aquênios (AABY et al., 2005). As antocianinas são responsáveis pela maioria das colorações azuis, violeta e vermelho das flores e frutos, sendo utilizada na indústria como corante natural (MARKAKIS, 1982; KONCZAK; ZHANG, 2004; VALLS et al., 2009).

Konczak e Zhang (2004) afirmam que estudos em sistemas *in vitro*, utilizando extratos de antocianinas ou antocianinas purificadas mostraram o potencial antioxidante destes pigmentos. Nos benefícios se incluem redução da pressão arterial, proteção contra lesões no fígado, ações anti-inflamatória, melhorias na visão, entre outros. Os autores citam que, antocianinas quando juntas a outros compostos fenólicos, são potentes sequestradores de radicais livres, podendo desempenhar

significativo papel para prevenção de doenças neurológicas e cardiovasculares.

A atividade antioxidante destes frutos se deve à estrutura química das antocianinas, que são formadas por três anéis aromáticos, que possuem ligações duplas conjugadas e hidroxilas distribuídas ao longo da estrutura, possibilitando o sequestro de radicais livres, causadores de danos celulares. As antocianinas apresentam diferentes formas na sua estrutura química, o que as possibilita assumir diversas colorações e sofrer interferências de fatores como pH, luz e temperatura. Estes fatores ocasionam um aumento na velocidade de degradação das antocianinas, induzindo à alterações na coloração (KONG et al., 2003; LEE et al., 2005; PATRAS et al., 2010; VAN BOEKEL et al., 2010).

O processamento térmico é muito usado na indústria de alimentos para prolongar a vida de prateleira dos alimentos, no entanto este processo pode apresentar resultados indesejados, como a degradação de nutrientes e alterações na coloração dos alimentos (PATRAS et al., 2010; VAN BOEKEL et al., 2010; SUI et al., 2016). Sui et al. (2016) relatam a influência de tratamentos térmicos em solução aquosa de cyanidin-3-*O*-glucoside e cyanidin-3-*O*-rutinoside, na degradação das mesmas. O estudo foi realizado nas temperaturas entre 90 e 140 °C e foi observado uma redução na concentração de antocianinas concomitantemente ao aumento da temperatura. A redução no teor de antocianinas foi observada também em trabalhos com pó liofilizado de mirtilo selvagem, nas temperaturas de armazenamento de 25, 42, 60 e 80 °C (FRACASSETTI et al., 2013) e compotas de morango armazenadas à temperatura ambiente (AMARO et al., 2013). Patras et al. (2009) mostram em sua pesquisa que as antocianinas (cyanidina-3-glucosídeo e pelargonidina-3-glicosídeo) presentes em amora preta e purê de morango, foram afetadas por processo térmico de 70°C e 2 min de duração. Elevadas temperaturas combinadas com pasteurização para o processo de purê de mirtilo resultou na perda de 43 % do total de antocianinas em comparação com níveis encontrados na fruta fresca (BROWNMILLER, HOWARD, PRIOR, 2008).

Para que a indústria avance é importante o uso de tecnologias amigas do ambiente, eficaz e de baixo custo, tornando possível não somente preservar o valor nutritivo dos produtos transformados, mas também manter as atividades biológicas dos componentes fitoquímicos. Neste contexto, a aplicação da tecnologia de crioconcentração se mostra uma opção promissora para concentração de compostos antioxidantes. Este método baseia-se na separação de fases sólido-líquido a baixas temperaturas, sendo uma alternativa às técnicas de concentração

convencionais utilizadas no processamento de alimentos. O processo já foi utilizado na concentração de soro de tofu (BELÉN et al., 2012; BELÉN et al., 2013), café (MORENO et al., 2013; MORENO et al., 2014a,b), soro lácteo (SÁNCHEZ et al., 2011a), mosto (HERNÁNDEZ et al., 2010), compostos fenólicos do extrato aquoso de erva mate (BOAVENTURA et al., 2013) e recentemente Benedetti et al. (2015) concentraram compostos antioxidantes do soro de tofu e observaram um aumento na atividade antioxidante no decorrer das etapas de crioconcentração.

Desta forma, a presente pesquisa objetivou concentrar o suco de morango com alto teor de polifenóis pelo método de crioconcentração, utilizando o suco *in natura* e as correntes de permeado e retido do processo de microfiltração.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Concentrar o suco de morango com alto teor de polifenóis.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho da crioconcentração aplicada ao suco microfiltrado e suco retido quanto aos teores de compostos fenólicos, antocianinas, potencial antioxidante e cor.
- Avaliar o desempenho da crioconcentração de suco de morango *in natura* quanto aos teores de compostos fenólicos, antocianinas, potencial antioxidante e cor.
- Analisar quantitativamente as antocianinas de todos os sucos por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Determinar o comportamento reológico do suco de morango *in natura*, do suco permeado e retido da microfiltração e das frações obtidas após a crioconcentração.
- Identificar os compostos voláteis presentes nas etapas de todo o processo de crioconcentração.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Morango

O morangueiro (*Fragaria x ananassa* Duch) pertence à família das rosáceas, originário do cruzamento entre *Fragaria chiloensis* e *Fragaria virginiana*, ocorrido de forma espontânea na França (SANTOS, 1999). É uma planta caracterizada como perene, porém é cultivada de forma anual. Os frutos de morango na verdade são pseudofrutos, sendo que os verdadeiros frutos são os aquênios, conhecidos como sementes (SANHUEZA et al., 2005).

O morango é cultivado mundialmente, sendo os principais produtores Estados Unidos, Espanha, Coréia, Rússia, Polônia, Japão e Turquia (FAO, 2011). O Brasil não figura entre os maiores produtores mundiais, no entanto a produção de morango teve um crescimento significativo, com uma área plantada de aproximadamente 4.000 hectares, os estados com maior produção são Minas Gerais, Rio Grande do Sul, São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina e Distrito Federal (JUNIOR et al., 2014).

Os cultivares de morangueiro utilizados no Brasil são divididos em dois grupos, em função do início do florescimento, o grupo de dias curtos (outono/inverno) pelos cultivares: Vila Nova, Santa Clara, Bürkley, Dover, Oso Grande, Camarosa, Sweet Charlie, Tudla - Milsey, Campinas, Campidover, Festival, Earlibrite, Camino Real e Ventana, e o grupo de dias neutros (verão) os cultivares: Seascape, Aromas, Diamante e Capítola (MELO et al., 2007). Embora existam diferentes cultivares, os mais empregados no Brasil são OSO Grande (50%), Camarosa (30%), Albion (6%) e Aromas (4%) (RADIN et al., 2011; ANTUNES; PERES, 2013).

A cultivar OSO Grande, caracterizada por ser de dias curtos e de grande adaptabilidade, foi lançada pela Universidade da Califórnia, Davis/EUA em 1987. Tem características de ciclo mediano e elevada capacidade produtiva, cálice formado por sépalas verdes, melhorando a apresentação dos frutos na embalagem, folhas grandes de coloração verde escura, produz frutos de tamanho grande, doce, polpa de textura firme, aroma agradável, com coloração vermelho-brilhante, próprio para o consumo *in natura* (DAUBENY, 1994). Sendo um fruto “não climatérico” o morango é colhido muito próximo da sua maturação de consumo, preservando suas características organolépticas e estruturais (CANTILLANO, 2010). O teor de antocianinas presente no morango

tem ligação com seu estágio de maturação. Onde as principais antocianinas encontradas no morango são pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, com cianidina-3-*O*-glucosídeo e pelargonidina-3-*O*-rutinosídeo presente em quantidades menores (GIL; HOLCROFT; KADER, 1997; CHAVES, 2014).

Segundo Cordenunsi et al. (2002), os morangos são uma ótima fonte de vitamina C, com um conteúdo médio de ácido ascórbico de 60mg/100g. De forma geral, é atribuído ao morango um nível alto de atividade antioxidante, estando ligada aos teores de compostos fenólicos presentes (MEYERS et al., 2003).

## **2.2. Compostos fenólicos**

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários de plantas, importantes na qualidade sensorial e nutricional de frutas e outras plantas, e estão entre os fitoquímicos mais desejáveis devido a capacidade antioxidante (TOMAS-BARBERAN; FERRERES; GIL, 2000; IGNAT et al., 2011). A bioatividade destes compostos é atribuída à habilidade de inibir a peroxidação lipídica, quelar metais e sequestrar radicais livres (CHEUNG et al., 2003). Os compostos fenólicos agem como antioxidantes tendo a habilidade de doar hidrogênio ou elétrons, e também em razão de seus radicais intermediários estáveis que inibi a oxidação especialmente de lipídios (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995). Ainda, é atribuído a estes compostos excelente propriedade conservante de alimentos (VALENZUELA et al., 1992)

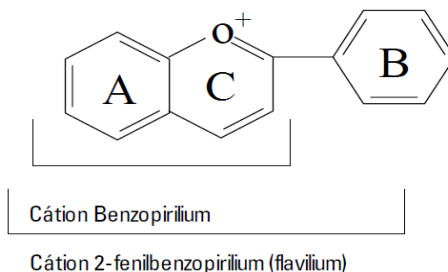
Os flavonoides, são compostos bioativos do grupo dos polifenóis que apresentam expressiva presença na natureza, presentes em frutas, sementes e hortaliças. A este grupo de compostos é atribuído a responsabilidade de proteger os tecidos contra os danos da radiação ultravioleta (HARBORNE; WILLIAMS, 2000; ZUANAZZI; MONTANHA, 2010). Andersen e Markham (2006) estimam que a ingestão diária de flavonoides por meio de frutas, hortaliças e sementes, é por volta de 1 g ao dia, destes apenas 200 mg aproximadamente são antocianinas. Em virtude da diversidade de flavonoides, algumas subclasses foram criadas para agrupar compostos semelhantes, podendo citar a classe das flavonas, flavonóis, flavononois, isoflavonas e antocianinas (NACZK; SHAHIDI, 2004; ZUANAZZI; MONTANHA, 2010).

As antocianinas são compostos fenólicos, pertencentes ao grupo dos flavonoides, são representados por uma aglicona, denominada antocianidina, com um ou mais açúcares ligados. Antocianidinas tem



um núcleo denominado 2-fenilbenzopirílio, o qual é formado por um anel aromático (A) ligado a um anel heterocíclico (C) estando este ligado a um anel aromático (B) (Figura 1) (ANDERSEN; MARKHAM, 2006; HE; GIUSTI, 2010; PEREIRA et al., 2009).

Figura 1: Estrutura básica das antocianidinas.

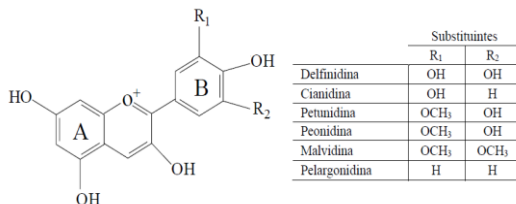


Fonte: Bobbio e Bobbio (1995).

Após a clorofila, as antocianinas são o mais importante grupo de pigmentos de origem vegetal (HARBORNE & GRAYER, 1988). De acordo com Wagner (1982) as antocianinas são os pigmentos responsáveis pelas cores que vão do vermelho ao azul em frutas, cereais e vegetais. Estes pigmentos são solúveis em água e vem sendo estudados, com o interesse de utilizá-los como substitutos dos corantes sintéticos (VALLS et al., 2009). Estudos destacam que a atividade antioxidante das antocianinas, podem prevenir doenças patológicas, como doenças cardíacas e câncer, e doenças que são relacionadas ao estresse oxidativo (VALLS et al., 2009; AMES; SHIGENAGA; HAGEN, 1993; HOU, 2003).

As antocianinas têm uma característica que as diferem dos demais flavonoides, uma vez que estas rearranjam sua estrutura em função de alterações no pH (ANDERSEN; MARKHAM, 2006; DEL RIO; BROGES; CROZIER, 2010). Existem diferenças entre as antocianinas (Figura 2) e estas estão associadas ao número de açúcares ligados, ao tipo de açúcar e posição na qual eles estão ligados à aglicona (ANDERSEN; MARKHAM, 2006).

Figura 2: Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos.



Fonte: Bobbio e Bobbio (1995).

Giusti e Wrolstad (2001) destacam que as antocianinas apresentam pouca estabilidade quando isoladas estando vulneráveis a degradação. Sui e Zhou. (2014) apontam em seu estudo, que antocianinas isoladas em meio aquoso degradam mais rápido do que nos alimentos. Os principais fatores que afetam a estabilidade são: pH, temperatura, exposição à luz, presença de enzimas e presença de outros compostos fenólicos (AMR; AL-TAMIMI, 2007; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; RUBINSKIENE et al., 2005). Estudos de degradação térmica de antocianinas indicam a estabilidade de suco de mirtilo a temperaturas de até 60 °C, destacando um aumento na velocidade de degradação com o aumento da temperatura. Amostras condicionadas a 60, 70, 80, 90, 100, 110, 115 °C apontam perda de até 50% das antocianinas (BUCKOW et al., 2010). A degradação térmica de antocianinas já foi observada em milho roxo (YANG et al., 2008), arroz preto (HOU et al., 2013), compotas de morango (AMARO et al., 2013) e solução aquosa de cianidina-3-*O*-glicosídeo e cianidina-3-*O*-rutinosídeo (SUI et al., 2016).

### 2.3. Crioconcentração

A crioconcentração é uma operação que proporciona a concentração de alimentos líquidos, por congelamento e separação de uma parte da água congelada (BELÉN et al., 2012).

O método de crioconcentração é baseado na separação de fases sólido-líquido a baixas temperaturas, preservando as propriedades sensoriais e os compostos termicamente sensíveis do alimento. Esta tecnologia pode ser uma alternativa promissora para concentração de compostos de alimentos, uma vez que sua execução ocorre a baixas temperaturas (SÁNCHEZ et al., 2011a, b; HERNÁNDEZ et al., 2009),

contribuindo para a manutenção de componentes termolábeis, como os compostos fenólicos (AIDER; DE HALLEUX, 2009).

Sánchez et al. (2011a) afirmam que o processo de crioc Concentração permite maior qualidade do produto concentrado e redução de três a quatro vezes nos custos totais (incluindo capital, limpeza e energia) quando comparado aos processos de evaporação ou osmose inversa. Na crioc Concentração ocorre a cristalização parcial da água em solução aquosa, em seguida os cristais são separados do concentrado. Este método apresenta algumas vantagens tais como a baixa deterioração química, consequência da baixa atividade enzimática e microbiológica e nenhuma perda de componentes voláteis (CHANG; HARTEL, 1997; YEE et al., 2003).

A crioc Concentração já foi empregada para concentração de sucos de frutas (AIDER; HALLEUX, 2008; HERNÁNDEZ et al., 2009; SÁNCHEZ et al., 2010; AULEDA, RAVENTÓS; HERNÁNDEZ, 2011), açúcares (RAVENTÓS et al., 2007), soro lácteo (AIDER; HALLEUX; AKBACHE, 2007; AIDER; HALLEUX; MELNIKOVA, 2009; SÁNCHEZ et al., 2011c; ANON, 1993), mosto (HERNÁNDEZ et al., 2010), café (MORENO et al., 2013; MORENO et al., 2014a, b), compostos fenólicos do extrato aquoso de erva mate (BOAVENTURA et al., 2013), antioxidantes do soro de tofu (BENEDETTI et al., 2015).

Aider, De Halleux e Akbache (2007) aplicaram a crioc Concentração ao soro do leite, e observaram que houve preservação na composição nutricional, obtendo um produto final com, aproximadamente, 35% de sólidos totais. A concentração máxima obtida pela crioc Concentração para alguns produtos, tal como o soro de leite, foi de aproximadamente 50° Brix (SÁNCHEZ et al., 2011a).

O objetivo da crioc Concentração é que a fase de gelo formada seja a mais pura possível, isenta de sólidos ou seja apenas água (SÁNCHEZ et al., 2010). Hernández et al. (2010) afirmam que a taxa de cristalização e viscosidade do produto interferem diretamente na pureza do gelo formado e na separação da solução concentrada.

Moreno et al. (2014a) observaram que a técnica de crioc Concentração foi eficaz para preservar propriedades funcionais de café, proporcionando um aumento nos teores de compostos bioativos e um aumento da atividade antioxidante *in vitro* do extrato. Boaventura et al. (2013) apresentaram resultados positivos para compostos fenólicos do extrato aquoso de erva mate, na aplicação da crioc Concentração, verificando aumento nos compostos fenólicos.

A crioc Concentração, é composta por três mecanismos básicos para a formação dos cristais de gelo na solução de interesse: cristalização em

suspensão, crioconcentração em blocos e crioconcentração em camada. A crioconcentração em camada baseia-se na cristalização da água presente na solução sob uma superfície fria, formando uma camada de gelo. A cristalização em suspensão se inicia com a nucleação do gelo, seguida pela fase de crescimento dos cristais de gelo na solução. (AIDER; HALLEUX, 2008; AIDER; HALLEUX, 2009).

O método de crioconcentração em blocos é relatado como promissor e eficaz na obtenção de produtos alimentícios com alto valor nutricional e preservação das propriedades sensoriais (AIDER; DE HALLEUX; AKBACHE, 2007; AIDER; DE HALLEUX, 2008; MORENO et al., 2014b).

A crioconcentração em blocos é pouco aplicada e consiste no congelamento total da solução seguida pelo descongelamento parcial pelo método de descongelamento gravitacional assistido. Neste método são obtidas duas frações, a primeira, a fração de concentrado (solução mãe) e a segunda, a fração de gelo contendo o mínimo de matéria seca. A eficiência desse processo é dependente da taxa de impurezas no gelo (AIDER; HALLEUX; AKBACHE, 2007; BELÉN et al., 2012). Segundo Aider e Halleux (2009) o bloco de gelo funciona como uma carcaça sólida onde a fração do fluido rico em sólidos passa. O controle da temperatura de descongelamento é fundamental e possibilita um aumento na eficiência do processo, possibilitando superar os 90 % de eficiência, o que resulta na redução da quantidade de sólidos retidos no gelo.

#### **2.4. Determinação da atividade antioxidante**

Muitas técnicas têm sido utilizadas para determinar a atividade antioxidante *in vitro*. Nota-se um aumento no uso da avaliação da atividade antioxidante em alimentos, produtos naturais, cosméticos e fármacos. Este interesse começou a expandir na década de 90, quando começou a ser conhecido a influência benéfica de produtos naturais na saúde humana (TOMEI; SALVADOR, 2007). Dentre os métodos utilizados para avaliar a atividade antioxidante estão ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity), desenvolvido por Cao et al, (1993); o teste de redução do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) baseado na captura do radical DPPH por antioxidantes (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995); FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), que está baseado na capacidade dos fenóis em reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  (BENZIE; STRAIN, 1996; STRATIL et al., 2006); ABTS (ácido 3-

etilbenzotiazolina-6-sulfônico), primeiramente sugerido por Miller et al. (1993) em testes de amostras biológicas.

O método de sequestro do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) é um dos métodos indiretos mais antigos para se determinar atividade antioxidante. Este método foi sugerido na década de 50 para descobrir os doadores de hidrogênio em produtos naturais, mais tarde para determinar atividade antioxidante de compostos fenólicos de isolados e alimentos (ROGINSKI; LISSI, 2005). O DPPH pode reagir com compostos fenólicos (HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, 1999), bem como com ácidos aromáticos contendo apenas um agrupamento (YOKOZAWA et al., 1998).

Atualmente o DPPH é um dos métodos mais utilizados para verificar a atividade antioxidante (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURACALIXTO, 2006). O método de DPPH (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995) é baseado na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) por antioxidantes, produzindo um decréscimo da absorvância a 515 nm. Este método foi utilizado por Li et al. (2009) para comparar a composição fenólica e capacidade de sequestrar radicais livres, utilizando seis frutos dentre eles o morango.

O método ABTS necessita ser gerado antes por reações químicas (com o persulfato de potássio) ou enzimáticas, sendo solúvel tanto em água quanto em solventes orgânicos, possibilitando a análise tanto de amostras hidrofílicas, como lipofílicas (ARNAO, 2000; KUSKOSKI et al., 2005). O método foi sugerido primeiramente por Miller et al. (1993) em testes de amostras biológicas.

Por meio da adição do persulfato de potássio, ocorre a formação do radical ABTS, que apresenta cor esverdeada. Com o passar do tempo, o antioxidante é misturado com o radical. Ocorrendo a redução do  $ABTS^{*+}$  a ABTS, a captura do radical ocasiona um decréscimo na absorvância a 734 nm. Os resultados são expressos em função de Trolox, um padrão antioxidante que é submetido as mesmas condições de análise. O método é relativamente simples, o que permite sua aplicação em análises de rotina de laboratório (KUSKOSKI et al., 2005).

Os métodos de DPPH e ABTS foram aplicados recentemente para determinação de atividade antioxidante de polpas *in natura* e congeladas de acerola, caju, goiaba e morango (FREIRE et al., 2013), sucos de uva (LIMA, 2014) e suco de melancia (ARRIOLA et al., 2014).

## 2.5. Reologia

A reologia é definida como sendo a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Para Schramm (2006), a reologia descreve o comportamento de fluxo dos materiais, tendo como foco de interesse as propriedades intermediárias entre sólidos e líquidos.

De acordo com Bhattacharya (1997), a viscosidade é um parâmetro importante para alimentos, uma vez que esta mede a resistência do fluido ao escoamento, quando aplicado uma taxa de deformação. A compreensão das propriedades reológicas de produtos alimentícios, se faz necessária para elaboração do produto, avaliação sensorial, projeção de equipamentos (seleção de bombas, cálculo de vazão e etc.) e avaliação do processo (AICHINGER et al., 2003; MASSON, 2011).

No processamento de frutas *in natura* na forma de sucos e néctares se faz necessário o conhecimento a respeito das características do produto, objetivando adaptações de instalações industriais e modificações de processos. Características reológicas, são importantes para economia de energia, cálculos de processos de bombeamento e operações de troca de calor e massa serem efetuadas de forma eficiente (IBARZ; GARVIN; COSTA, 1996; QUEIROZ; BEZERRA; GASPARETTO, 1999).

Os fluidos são classificados, de acordo com seu comportamento reológico, como newtonianos ou não-newtonianos. Fluidos newtonianos são caracterizados por uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, dependendo apenas da temperatura e da composição do fluido. A viscosidade do fluido é constante, sob qualquer taxa de deformação (Equação 1), com uma temperatura fixa (HOLDSWORTH, 1993; SILVA, 2000). Alimentos que apresentam comportamento newtoniano são leite, sucos de frutas clarificados, água e vinho (HOLDSWORTH, 1971; SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad (\text{Equação 1})$$

**Onde:**  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (N.m<sup>2</sup> ou Pa);  $\mu$  a viscosidade absoluta ou dinâmica (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>).

A tensão de cisalhamento é definida como sendo a razão entre a força (F) necessária para produzir o movimento e a área (A) (Equação 2).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

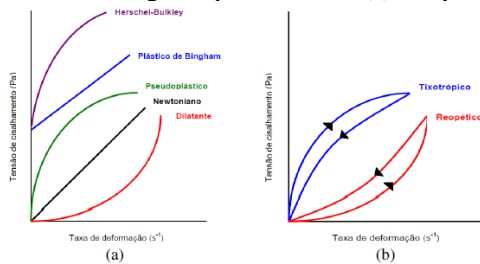
O termo viscosidade ( $\mu$ ) é geralmente reservado para fluidos newtonianos. Já para fluidos não-newtonianos, a viscosidade é chamada de “viscosidade aparente” ( $\mu_a$ ), que é a razão entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) (Equação 3).

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Equação 3})$$

**Onde:**  $\mu_a$  é a viscosidade aparente (Pa.s).

Os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo, para os independentes do tempo (Figura 3a), à temperatura e composição constante, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (RAO; RIZVI, 1986). Dentro dos independentes do tempo estão os fluidos plásticos de Bingham, e os fluidos pseudoplásticos, onde a viscosidade aparente reduz com o aumento da taxa de deformação (polpas e sucos de frutas); e os fluidos dilatantes, onde a viscosidade aparente aumenta com a taxa de deformação. Os fluidos dependentes do tempo (Figura 3b), onde a viscosidade depende do tempo de escoamento e da taxa de deformação, são divididos em tixotrópicos e reopéticos (HOLDSWORTH, 1993; MACHADO, 2002; TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Figura 3: Curva de fluxo de alguns tipos de fluidos (a) independentes do tempo.



Fonte: Sharma; Mulvaney; Rizvi (2000).

Os modelos de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) e de Herschel-Bulkley (ou Lei de Potência Generalizada), são utilizados para descrever o comportamento de sucos e polpas de frutas. Sendo que o modelo de Herschel-Bulkley se diferencia da lei da potência apenas pela inclusão do parâmetro de tensão inicial de cisalhamento ( $\tau_0$ ) (equações 4 e 5) (HOLDSWORTH, 1993).

$$\tau = K\gamma^n \quad (\text{Equação 4})$$

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (\text{Equação 5})$$

**Onde:**  $\tau$  é a tensão de cisalhamento ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$  ou Pa);  $\tau_0$  a tensão inicial de cisalhamento ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$  ou Pa);  $\gamma$  a taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ );  $K$  o índice de consistência ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ); e  $n$  o índice de comportamento (adimensional).

O índice de comportamento indica a proximidade do fluido ao comportamento newtoniano. Para um fluido newtoniano ( $n = 1$ ), o valor do índice de consistência é igual a viscosidade do fluido (RAO; TATTIYAKUL, 1999). Para  $n < 1$  o fluido é pseudoplástico, para  $n > 1$  o fluido é dilatante (BOURNE, 2002).

## 2.6. Análise de cor

Francis e Clydesdale (1975) definem a cor como sendo a sensação que o indivíduo experimenta quando a luz do espectro visível atinge a retina do olho. A região do espectro eletromagnético sensível ao olho humano se encontra na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 390 a 750 nm. A percepção da cor está relacionada a fatores como: distribuição espectral da energia da luz, condições em que a cor está sendo vista, sensibilidade do observador, e características espectrais do objeto com relação à reflexão, transmissão e absorção (LEÓN et al., 2006).

Segundo Calvo e Durán (1997), a estrutura do material e sua composição química definem a capacidade deste de alterar a distribuição espectral da luz. A cor permite a detecção de defeitos ou anomalias que os alimentos possam apresentar, sendo também um auxílio para o controle de matéria prima e alterações causadas por processamento e armazenamento (LEÓN et al., 2006; MACDOUGALL, 2002).

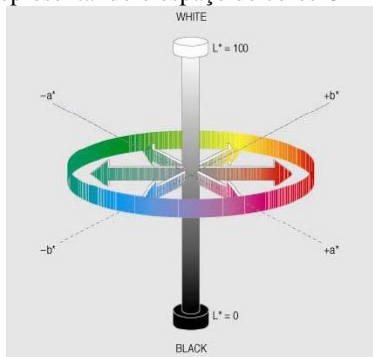
A determinação de cor dos alimentos pode ser efetuada através de inspeção visual (sensorial) ou usando um instrumento de medida (instrumental), por exemplo, colorímetro ou espectrofotômetro. A



inspeção da cor pela visão humana sofre influência da mudança de iluminação do ambiente (REZZADORI, 2010). Desta maneira é recomendável o uso de instrumento para medida de cor (LEÓN et al., 2006).

Segundo León et al. (2006), a cor dos alimentos é medida em  $L^*a^*b^*$  ou sistema CIELAB, esse sistema é organizado em coordenadas retangulares cartesianas, conforme Figura 4. O eixo  $L^*$  varia de 0 a 100, o valor máximo de  $L^*$  representa a coloração branca, enquanto o valor mínimo representa a coloração preta. Os eixos  $a^*$  e  $b^*$  não apresentam limites numéricos específicos, de forma que (+ a) representa a cor vermelha e (- a) representa a coloração verde, (+ b) o amarelo e (- b) o azul (HUNTERLAB, 1996; LAWLESS; HEYMANN, 1999).

Figura 4: Diagrama representando o espaço de cores CIELAB.



Fonte: adaptado de Hunterlab (1996).

## 2.7. Caracterização de compostos voláteis

Song e Forney (2008) destacam o aroma como sendo um dos mais importantes índices de qualidade de frutas. Os aromas de frutas são compostos por um grande número de compostos voláteis (BERGER, 2007; BRÜCKNER, 2008).

Ubeda et al. (2012), atestam que as frutas contêm compostos não voláteis chamados de precursores de aroma. Estes são formados por um açúcar e uma aglicona, e são uma potencial fonte natural de aroma, devido à hidrólise da ligação açúcar – aglicona que transforma estas moléculas em compostos aromáticos. As principais agliconas precursoras de aroma de morango são furanonas, lactonas, terpenos e benzenos, dentre outros.

Forney (2001) alerta que o estágio de maturação do morango, tem papel fundamental no desenvolvimento de voláteis da fruta, alertando para uma rápida transição entre imaturos e maduros que ocorre dentro de 1 ou 2 dias no campo. Durante o amadurecimento, a ligação entre açúcar e aglicona é quebrada, liberando o aroma de morango (GROYNE, LOGNAY, & MARLIER, 1999). Ibanez et al, (1998) destacam a aplicação do processo de microextração em fase sólida para a caracterização dos compostos voláteis do morango.

A técnica de microextração em fase sólida foi desenvolvida por Arthur e Pawliszyn como uma técnica alternativa às convencionais de extração. Foi criada com o objetivo de simplificar a etapa de preparação de amostras, minimizando o tempo envolvido nas análises (ARTHUR & PAWLISZYN, 1990). Esta técnica tem sido aplicada para definir o perfil de compostos orgânicos voláteis de frutas cítricas (NARDINI et al, 2014), morango (IBANEZ et al, 1998), Fructus Amomi (SHEN et al, 2005), mel (BIANCHINI et al, 2014), sobremesa de banana (BUGAUD; ALTER, 2016), dentre outros alimentos, pois esta é uma técnica relativamente simples, rápida e segura (Figura 5).

Figura 5: Modo de extração por imersão direta.



Fonte: adaptado de Valente; Augusto (2000).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Material**

Os morangos (*Fragaria x ananassa* Duch) da variedade OSO grande foram adquiridos em comércio local, na cidade de Florianópolis, Santa Catarina, safra 2015/02.

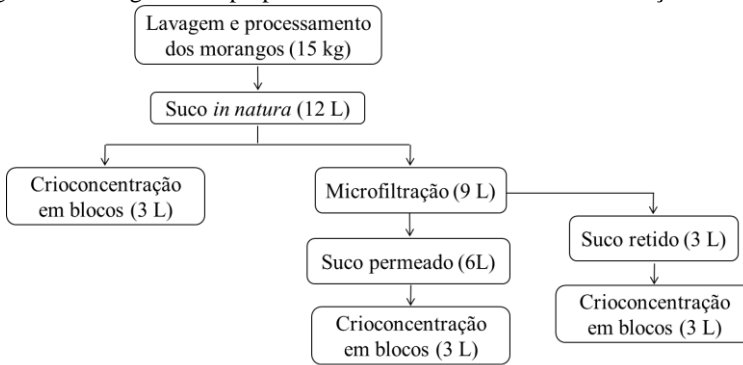
Os reagentes Folin-Ciocalteu, radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2- ácido carboxílico (Trolox) e 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) foram adquiridos da Sigma Chemical CO. (St. Louis.MO, USA). Todos os demais reagentes foram de grau analítico (P.A).

#### **3.2. Preparo do suco de morango**

Cerca de 15 kg de morangos (*Fragaria x ananassa* Duch) foram lavados em água corrente, retirados manualmente o cálice, pedúnculo e sépalas. Em seguida foram secos em bandejas com papel toalha e processados em processador de alimentos dotado de centrífuga de alimentos para obtenção de 12 litros de suco (Walita 700W modelo RI1855).

O volume de 12 L de suco foi dividido, onde 3 L de suco *in natura* foram destinados para crioconcentração, e 9 L foram microfiltrados em uma planta piloto com controle de temperatura e pressão, com escoamento tangencial. Foi utilizado membrana de poliamida tipo fibra-oca, com área filtrante de 0,7 m<sup>2</sup> (MF-1, PAM Membranas Seletivas, Ria de Janeiro – Brasil), e condições experimentais de 3 bar e 20 °C. O objetivo da microfiltração foi remover os sólidos suspensos presentes no suco. O volume inicial de 9 L de suco originou duas correntes distintas: o permeado (suco que permeou através da membrana) e o retido (suco que não permeou através da membrana e concentrou, por se tratar de um processo em batelada). Ambas as correntes, permeado e retido, foram submetidas à crioconcentração. 6 litros de permeado e 3 litros de retido, onde 3 litros de permeado e retido foram destinados para realização da crioconcentração em blocos (Figura 6).

Figura 6: Fluxograma de preparo do suco e correntes da microfiltração.

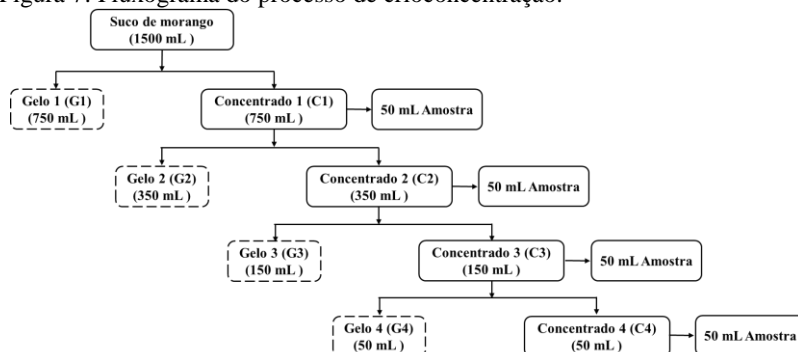


### 3.3. Criocongentação

O processo de criocongentação foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Aider e Ounis (2012), com adaptações.

Como o método baseia-se no congelamento total da solução seguido por descongelamento parcial através de separação gravitacional simples, é possível obter duas frações: concentrado (C) e gelo (G) (AIDER et al., 2007). Um volume inicial de 3 L de suco de morango foi dividido em 2 lotes de 1,5 L, estes foram divididos em 15 recipientes contendo 100 mL e congelados em uma única batelada a  $-20 \pm 2$  °C. O processo de congelamento foi conduzido em freezer por congelamento indireto. Após o congelamento total da solução, 50% do seu volume inicial foi descongelado à temperatura ambiente controlada ( $17 \pm 2$  °C). O líquido descongelado consistiu no concentrado da primeira etapa, este concentrado foi novamente dividido em recipientes de 100 mL e congelado a  $-20 \pm 2$  °C por 24 h, sendo utilizado como solução de alimentação para segunda etapa. Na segunda etapa de criocongentação, 50% da solução congelada foi descongelada, recolhida e congelada novamente como solução de alimentação para terceira etapa, o mesmo procedimento foi feito para a quarta etapa de criocongentação. Foram retiradas amostras do concentrado e do gelo de cada etapa, sendo armazenadas a  $-20 \pm 2$  °C para análise. Esse processo foi aplicado para o suco *in natura* e as correntes de permeado e retido do processo de microfiltração. Na Figura 6 é apresentado o fluxograma de criocongentação em blocos.

Figura 7: Fluxograma do processo de crioconcentração.



Para realização das etapas de crioconcentração, foi utilizado um funil com a parte superior coberta por uma tela, que funcionou como um suporte para os cubos de gelo, afim de manter um descongelamento padrão. Abaixo do funil uma proveta, ambos a revestidos com papel alumínio para evitar a degradação dos compostos fenólicos pela luz (Figura 7).

Figura 8: Aparato para realização da crioconcentração.



### 3.3.1. Fator de concentração (FC) e Eficiência (E) da crioconcentração

O fator de concentração (FC) de cada etapa da crioconcentração foi calculado segundo método proposto por Aider e Ounis (2012), em função do aumento da concentração da solução em relação à quantidade de matéria seca no suco inicial de alimentação. O conteúdo total de

matéria seca foi determinado pela medida da perda de massa após a secagem a 105 °C durante 24 horas, e expresso como conteúdo de matéria seca/massa total ( $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) (AOAC, 2005). Todas as análises das frações do gelo e do concentrado foram realizadas em duplicatas. O FC, expresso em %, foi calculado de acordo com a Equação 7.

$$FC = \frac{DM_n}{DM_0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

**Onde:**  $DM_n$  é o conteúdo total de matéria seca (g) do concentrado de cada etapa da crioconcentração e  $DM_0$  é o conteúdo total de matéria seca (g) do suco inicial.

A eficiência da crioconcentração (E) foi determinado baseando-se na atividade antioxidante *in vitro*. A eficiência do processo é referida como o aumento no teor de compostos fenólicos totais do concentrado em relação ao gelo, calculado pela Equação 8.

$$E(\%) = \frac{AT_n - AT}{AT_n} \cdot 100 \quad (\text{Equação 8})$$

**Onde:**  $AT_n$  é o teor de compostos fenólicos totais no concentrado (mg) em cada etapa da crioconcentração e AT é o teor de compostos fenólicos totais do gelo (mg) em cada etapa.

### **3.4. DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE**

#### **3.4.1. Método DPPH (Capacidade de captação do radical livres)**

A capacidade de captação de radicais livres foi realizada seguindo o método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) e adaptada por Rufino *et al.* (2007a), conhecido como método do DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil). A determinação foi realizada pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de amostra diluída nas concentrações de 1:100 para o de suco *in natura*, microfiltrado, retido da microfiltração e fração de gelo da criocentração. Para todas as fases concentradas da criocentração foi feita a diluição de 1:1000 e cada amostra reagiu com 3,9 mL de solução metanólica de DPPH (60  $\mu\text{M}$ ). Após 30 minutos, as absorbâncias foram medidas em comprimento de onda de 515 nm em espectrofotômetro (UV-Vis mini-1240 espectrômetro Tóquio, Japão). O mesmo procedimento foi utilizado para construção da curva analítica, utilizando soluções de Trolox no intervalo de 0 – 1500  $\mu\text{M}$ , os resultados foram expressos em capacidade antioxidante total equivalente ao Trolox ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### **3.4.2. Método ABTS (Método de descoloração do radical ABTS)**

A atividade sequestrante do radical livre ABTS foi determinada de acordo com o método descrito por Rufino *et al.* (2007b). A determinação foi realizada pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de amostra diluída nas concentrações de 1:100 para as amostras de suco natural, suco microfiltrado, retido da microfiltração e fração de gelos da criocentração. Para a fase concentrada da criocentração foi utilizada a diluição de 1:1000 e cada amostra reagiu como 3 mL de solução de radical ABTS, que foi preparada com água destilada e diluído em álcool etílico até obter uma absorbância de  $0,700 \pm 0,05$  à 734 nm. As absorbâncias foram medidas 6 min após adição da amostra e a leitura em espectrofotômetro (UV-Vis mini-1240 espectrômetro Tóquio, Japão) foi realizada no comprimento de onda de 734 nm. O mesmo procedimento foi utilizado para construção da curva analítica, utilizando soluções de Trolox no intervalo de 0 – 1500  $\mu\text{M}$ , os resultados foram expressos em capacidade Antioxidante Total Equivalente ao Trolox ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.5. Teor de compostos fenólicos totais

O conteúdo total de compostos fenólicos de suco de morango, foi determinado utilizando o método colorimétrico de Folin - Ciocalteu (SINGLETON E ROSSI, 1965). As amostras de suco de natural, suco microfiltrado, retido da microfiltração e etapas de gelo da crioconcentração foram diluídas na concentração de 1:100, enquanto que para todas as fases concentradas da crioconcentração foi utilizada a diluição de 1:1000. Foram adicionadas em balão volumétrico de 10 mL alíquotas de 100  $\mu$ L de cada diluição, 2 ml de água destilada seguidos pela adição de 0,5 mL de Folin – Ciocalteu. Após foram adicionados 1,5 mL da solução de carbonato de sódio 20 %, agitados os balões e adicionado água destilada até completar o volume de 10 mL. A mistura foi mantida no escuro à temperatura ambiente (24 °C) durante 120 min. A absorbância foi determinada a 765 nm em espectrofotômetro (UV-Vis mini-1240 Tóquio, Japão). O mesmo procedimento foi utilizado para construir a curva analítica, elaborada a partir de soluções de ácido gálico no intervalo de 200 – 800 mg. mL<sup>-1</sup>. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por mL de suco (mg EAG mL<sup>-1</sup>).

### 3.6. Determinação de antocianinas por cromatografia de alta eficiência (CLAE/DAD) e balanço de massa

As antocianinas foram quantificadas e identificadas no Laboratório de Farmacognosia, Departamento de Ciências Farmacêuticas, pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido da marca PerkinElmer® série 200, equipado com detector de UV por arranjo de diodos, bomba quaternária, desgaseificador *on line* e amostrador automático. Os dados foram processados através do software Chromera® Workstation. Todas as análises foram realizadas em coluna Brownlee Choice C18 (150 x 4,6 mm; 5  $\mu$ m) PerkinElmer® sob fluxo constante de 1 mL.min<sup>-1</sup>.

O sistema de eluição utilizado baseou-se em um gradiente linear, a fase móvel utilizada foi metanol (A) e uma solução aquosa de ácido fórmico 3% (B). A eluição iniciou de forma isocrática, com a proporção de 10 % de A em relação a B durante 2 minutos. Após esse período, ocorreu um aumento na proporção de A, chegando a 20% em 1 minuto. Nos 16 minutos seguintes, ocorreu uma elevação na proporção de metanol para 41%, em seguida, ocorreu um último acréscimo, elevando



para 70% em 11 minutos. As análises ocorreram sob temperatura de 21 °C ( $\pm 2$  °C), com volume de injeção de 20  $\mu$ L.

A fase móvel foi preparada diariamente, passando por processo de filtragem e degaseificação para posterior utilização. Os cromatogramas foram monitorados no comprimento de onda de 520 nm e os espectros foram adquiridos na faixa de 190 a 700 nm. Os picos majoritários foram caracterizados através de comparação dos tempos de retenção, comparação dos espectros e co-injeção com as substâncias de referência disponíveis. As substâncias de referência utilizadas foram pelargonidina-3-*O*-glicosídeo e cianidina-3-*O*-glicosídeo.

O balanço de massa global para o teor de antocianinas foi calculado de acordo com as equações 9 e 10, considerando sempre o teor de antocianinas presentes no volume total de suco em cada etapa, expresso em porcentagem de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo.

$$BG = \frac{PG_c}{PG_0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 9})$$

$$BG = \frac{PG_g}{PG_0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

**Onde:**  $PG_c$  é o conteúdo total de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo (mg/100mL) do concentrado de cada etapa da crioconcentração,  $PG_g$  é o conteúdo total de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo (mg/100mL) do gelo de cada etapa da crioconcentração e  $PG_0$  é o conteúdo total de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo (mg/100mL) do suco inicial.

### 3.7. Análise reológica

As medidas reológicas das etapas de crioconcentração do suco de morango *in natura*, suco microfiltrado e retido da microfiltração, foram conduzidas no laboratório CERMAT, todas conduzidas em viscosímetro rotacional Thermo Haake DC 10 (modelo VT 550, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha), com cilindros concêntricos (NV ST 807-0713 CE e NV 807-0702). Os dados foram coletados através do software Pro Rheowin® (versão 2.93). As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 200 a 1800  $s^{-1}$  (curva ascendente) e de 1800 a 200  $s^{-1}$  (curva descendente), com um tempo de 3 minutos para cada curva. As medidas foram feitas na temperatura de  $25 \pm 0,1$  °C, através de circulação da água em um banho com controle de temperatura e acoplado ao equipamento (Phoenix P1, Thermo Haake, Karlsruhe,

Alemanha). As leituras foram feitas em duplicata, sendo que em cada medida foi utilizada uma nova amostra. O comportamento foi descrito pelo modelo de Newton (Equação 11) e Lei da potência (Equação 12).

$$\tau = \mu\gamma \quad (\text{Equação 11})$$

$$\tau = K\gamma^n \quad (\text{Equação 12})$$

**Onde:**  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (N.m<sup>2</sup> ou Pa);  $\mu$  a viscosidade absoluta ou dinâmica (Pa.s) e  $\gamma$  a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $K$  o índice de consistência (Pa·s<sup>n</sup>); e  $n$  o índice de comportamento (adimensional).

### 3.8. Análise de cor

As medidas de cor foram realizadas utilizando um colorímetro (Hunterlab, Miniscan EZ, USA) previamente calibrado, operando no sistema CIELab (L\*, a\*, b\*), ângulo de observação de 10 ° e sistema de iluminação D65. Foram coletados os valores de luminosidade (L\*= 0 (preto) a 100 (branco)), os valores de a\* demonstram a variação de cor do vermelho ao verde (+ a = vermelho, - a = verde), os valores de b\* demonstram a variação de cor do azul ao amarelo (+ b = amarelo, - b = azul) (HUNTERLAB, 1996; LAWLESS; HEYMANN, 1999).

### 3.9. Teor de sólidos solúveis e totais

Todas as etapas da crioconcentração para suco de morango *in natura*, microfiltrado e retido da microfiltração, foram analisadas quanto aos teores de sólidos totais, determinados pela medida da perda de massa após a secagem a 105 °C durante 24 horas, e expresso como conteúdo de matéria seca/massa total (g. 100 g<sup>-1</sup>) (AOAC, 2005). As medidas de sólidos solúveis (°Brix) foram determinados através da leitura em refratômetro à 20 °C (QUIMIS Q767A1).

### 3.10. Perfil de compostos orgânicos voláteis

A fração volátil de cada etapa da crioconcentração foi avaliada pela técnica de microextração em fase sólida no *Headspace* (HS – SPME). As análises qualitativas foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com espectrômetro de massa 5975C (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), auto-amostrador CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar

HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). A fibra utilizada foi PDMS/CAR (85  $\mu\text{m}$ ), obtida da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). O gás de arraste foi o hélio sua vazão foi de 1,2 mL  $\text{min}^{-1}$ .

A rampa de temperatura do forno foi programada como: 11 minutos a 30 °C, um aumento de 3 °C  $\text{min}^{-1}$  até 35 °C e mantido por 5 minutos, 3 °C  $\text{min}^{-1}$  até 240 °C mantido por 1 minuto. A temperatura do injetor foi 250 °C e o modo *splitless* foi utilizado, de acordo com o descrito por Martinez, Sanz e Beltran (2013) e adaptado para este trabalho.

Foi utilizada a temperatura da fonte de ionização em 250 °C para o GC-MS, temperatura do quadrupolo 150 °C e temperatura da interface em 260 °C no modo de aquisição de dados *full scan*. Foram considerados identificados os compostos que obtiveram 70 % de similaridade com a biblioteca NIST 11.

### **3.11. Análise estatística**

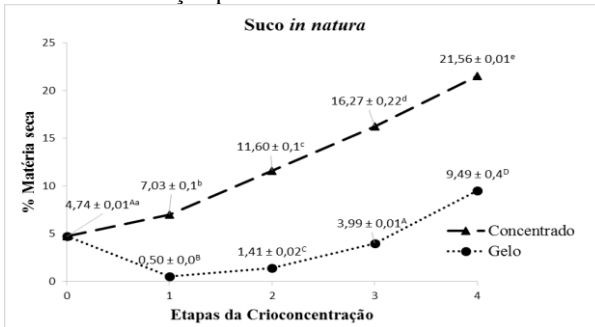
Os resultados foram tratados utilizando o software Statistica 7.0 (2004) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA), a ocorrência de diferença significativa entre os resultados foi determinada por análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey, com 5% de significância.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Matéria seca total e fator de concentração**

A evolução do teor de sólidos totais no concentrado do *suco in natura* e no gelo, em cada etapa do processo de crioconcentração, está apresentado na Figura 9. A concentração de sólidos totais dos concentrados aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas, quando comparado ao suco inicial. O fator de concentração também aumentou ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas da crioconcentração quando comparado ao suco inicial. Foram obtidos valores de  $164,00 \pm 1,34\%$  na primeira etapa,  $271,0 \pm 0,76\%$  na segunda etapa,  $380,0 \pm 8,34\%$  na terceira etapa e  $503,0 \pm 6,00\%$  na quarta etapa. Os teores de sólidos totais no gelo apresentaram diferença ( $p < 0,05$ ), onde as três primeiras etapas apresentaram valores inferiores ao suco inicial, sendo observado um aumento dos sólidos acima do suco inicial na última etapa.

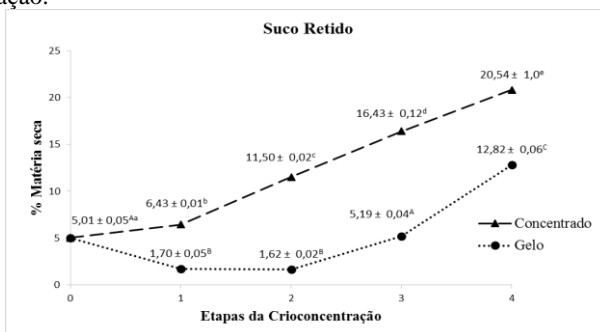
Figura 9: Teor de sólidos totais dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração para o suco *in natura*.



\* Diferentes letras minúsculas sobscritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o fluido concentrado de cada etapa. Diferentes letras maiúsculas sobscritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o gelo de cada etapa.

O suco retido pela membrana apresentou evolução do teor de sólidos totais, no concentrado e no gelo de cada etapa do processo de crioconcentração, essa evolução é apresentada na Figura 10. Foi observado o mesmo comportamento do suco *in natura* para as etapas do concentrado, onde ocorreu um aumento de sólidos totais ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas, quando comparado ao suco retido inicial. O fator de concentração aumentou ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas quando comparado ao retido inicial. Foram obtidos valores de  $128,0 \pm 1,1\%$  na primeira etapa,  $230,0 \pm 2,26\%$  na segunda etapa,  $327,0 \pm 2,82\%$  na terceira etapa e  $410,0 \pm 9,3\%$  na quarta etapa. O teor de sólidos totais no gelo teve o mesmo comportamento do encontrado no suco *in natura*.

Figura 10: Teor de sólidos totais dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração do suco retido pela membrana de microfiltração.

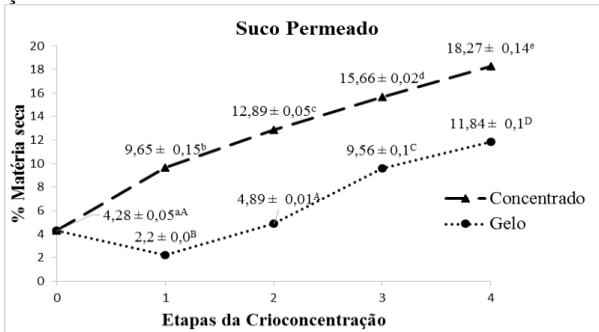


\* Diferentes letras minúsculas sobrescritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o fluido concentrado de cada etapa. Diferentes letras maiúsculas sobrescritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o gelo de cada etapa.

Para o suco permeado, o comportamento dos sólidos totais foi similar aos anteriormente encontrados no suco *in natura* e suco retido pela membrana. Na Figura 11, são apresentados os teores de sólidos totais em cada etapa da crioconcentração para o suco permeado. Ocorreu um aumento no teor de sólidos ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas de concentrado.

O fator de concentração aumentou ( $p < 0,05$ ) em todas as etapas quando comparado ao permeado inicial. Foram obtidos valores de  $160,0 \pm 1,84\%$  na primeira etapa,  $214,50 \pm 0,58\%$  na segunda etapa,  $260,0 \pm 0,32\%$  na terceira etapa e  $304,0 \pm 1,41\%$  na quarta etapa. Os teores de sólidos totais no gelo apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ), onde as etapas 1 e 2 apresentaram valores inferiores ao suco inicial, sendo observado um aumento dos sólidos nas etapas 3 e 4.

Figura 11: Teor de sólidos totais para dos fluidos concentrados e dos gelos em função das etapas da crioconcentração do suco permeado pela membrana de microfiltração.



\* Diferentes letras minúsculas sobrescritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o fluido concentrado de cada etapa. Diferentes letras maiúsculas sobrescritas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre alimentação e o gelo de cada etapa.

A ocorrência do aumento de sólidos totais no gelo, Segundo Aider e Ounis (2012), pode ser explicado devido ao fato que os sólidos tendem a ficar retidos nas frações congeladas com o avanço das etapas do processo. O comportamento dos fatores de concentração encontrados para o suco *in natura*, retido e permeado corroboram com Boaventura et al. (2013), para extrato aquoso de erva mate, estes também relataram aumento no teor de sólidos totais do gelo com a evolução das etapas, o mesmo foi observado por Benedetti et al. (2015), ao concentrar soro de tofu por crioconcentração.

#### 4.2. Eficiência na concentração de compostos fenólicos

O teor de compostos fenólicos totais (CFT) dos concentrados e dos gelos e a eficiência do processo de crioconcentração, estão dispostos na Tabela 1, para suco *in natura*, suco retido e suco permeado da microfiltração. Para suco *in natura*, suco retido e suco permeado a crioconcentração promoveu um incremento ( $p < 0,05$ ) no teor de CFT em todos os concentrados das etapas de crioconcentração quando comparado ao suco inicial.

Ainda, foi verificado também um aumento ( $p < 0,05$ ) no teor de CFT presentes nas frações de gelo, do suco *in natura* e suco retido. Os teores de CFT nas três primeiras etapas, foram menores que o inicial ( $p < 0,05$ ). No entanto, na quarta etapa os teores de CFT no gelo

aumentaram ( $p < 0,05$ ) quando comparada ao suco inicial, o mesmo comportamento foi relatado recentemente por Boaventura et al. (2013) e Nunes et al. (2015).

No suco permeado foi verificado que nas duas primeiras etapas das frações de gelo, os teores de CFT foram menores ( $p < 0,05$ ), quando comparado ao inicial. No entanto, a terceira e quarta etapas apresentaram um aumento nos teores de CFT comparado as demais frações de gelo e suco inicial.

De acordo com Aider et al. (2007) este comportamento do teor compostos fenólicos nas frações de gelo, se deve à formação de pontes de hidrogênio, uma vez que os compostos fenólicos são capazes de se ligar a um grande número de moléculas de água. Com o aumento dos compostos fenólicos na solução, a água intersticial se torna menos disponível ao congelamento, como resultado, no decorrer do processo de separação do fluido concentrado do gelo, a fase congelada retém maiores quantidades de compostos fenólicos.

A maior eficiência foi observada na terceira etapa da crioconcentração para suco *in natura* e suco retido, com valores de  $77,5 \pm 0,44\%$  e  $80,7 \pm 0,37\%$ , respectivamente. No suco permeado a maior eficiência foi de  $70,90 \pm 1,44\%$  na segunda etapa (Tabela 1). Os resultados encontrados corroboram com os relatados por Nunes et al. (2015) para extrato aquoso de erva mate e Benedetti et al. (2015) para concentração de soro de tofu. No entanto divergem dos relatados por Boaventura et al. (2013) para extrato aquoso de erva mate e Belén et al. (2012) para águas residuais da produção de tofu. De acordo com estes autores a maior eficiência da crioconcentração, normalmente, é apresentada na primeira etapa, ocorrendo um declínio desta com a evolução das etapas devido aumento da retenção de sólidos no gelo. Os resultados encontrados sugerem que uma menor retenção de CFT no gelo, promove uma maior eficiência no processo.

Tabela 1 - Teor de compostos fenólicos totais (CFT) do suco inicial de morango in natura, retido e permeado, dos concentrados e dos gelos de cada etapa da criocongelação e eficiência dos processos em relação ao teor de CFT.

Etapa	Suco in natura		Suco Retido		Suco Permeado		
	CFT (mg EAG/100 mL)	Eficiência (E%)	CFT (mg EAG/100 mL)	Eficiência (E%)	CFT (mg EAG/100 mL)	Eficiência (E%)	
Suco Inicial	25,9 ± 0,0 <sup>Aa</sup>	-	39,5 ± 0,17 <sup>Aa</sup>	-	19,0 ± 0,71 <sup>Aa</sup>	-	
Etapa 1	C1	49,6 ± 0,46 <sup>b</sup>	74,87 ± 0,13 <sup>†</sup>	52,8 ± 2,10 <sup>b</sup>	75,18 ± 0,92 <sup>‡</sup>	40,0 ± 0,78 <sup>b</sup>	61,34 ± 0,99 <sup>†</sup>
	G1	12,5 ± 0,18 <sup>B</sup>		13,0 ± 0,17 <sup>B</sup>		15,9 ± 0,71 <sup>A</sup>	
Etapa 2	C2	71,6 ± 1,20 <sup>c</sup>	76,45 ± 0,09 <sup>†‡</sup>	94,0 ± 2,44 <sup>c</sup>	71,22 ± 0,19 <sup>†</sup>	54,6 ± 0,28 <sup>c</sup>	70,96 ± 1,44 <sup>‡</sup>
	G2	16,8 ± 0,35 <sup>C</sup>		27,22 ± 0,88 <sup>C</sup>		15,8 ± 0,71 <sup>A</sup>	
Etapa 3	C3	95,7 ± 2,05 <sup>d</sup>	77,56 ± 0,44 <sup>‡</sup>	127,3 ± 1,76 <sup>d</sup>	80,77 ± 0,37 <sup>‡</sup>	63,8 ± 1,94 <sup>d</sup>	48,64 ± 0,73 <sup>*</sup>
	G3	21,5 ± 0,88 <sup>D</sup>		30,22 ± 0,88 <sup>C</sup>		32,7 ± 0,53 <sup>B</sup>	
Etapa 4	C4	107,5 ± 1,59 <sup>e</sup>	66,84 ± 1,15 <sup>*</sup>	157,3 ± 1,76 <sup>e</sup>	66,39 ± 0,33 <sup>*</sup>	80,9 ± 2,26 <sup>e</sup>	44,85 ± 1,1 <sup>*</sup>
	G4	35,6 ± 0,71 <sup>E</sup>		76,72 ± 1,59 <sup>D</sup>		44,6 ± 0,35 <sup>C</sup>	

Os dados estão expressos em média ± DP. Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco inicial e o concentrado de cada etapa da criocongelação. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco inicial e o gelo de cada etapa da criocongelação. Símbolos diferentes indicam diferença significativa na eficiência de cada estágio da criocongelação (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). C, concentrado; G, gelo.



### 4.3. Atividade antioxidante *in vitro* (DPPH e ABTS)

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de DPPH e ABTS para atividade antioxidante do suco *in natura* expresso em ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ). É possível observar um aumento ( $p < 0,05$ ) na atividade antioxidante dos concentrados a partir do concentrado (C2), quando comparado ao suco *in natura*. Para ambos os métodos, a atividade antioxidante dos concentrados (C3 e C4) não se diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ). Destaca-se o último concentrado (C4), com atividade antioxidante de  $101,37 \pm 5,9$  e  $155,89 \pm 7,58$  ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ), promovendo aumentos no potencial antioxidante de aproximadamente 4 e 7 vezes, comparado ao suco inicial, para DPPH e ABTS, respectivamente. Ainda, é possível perceber uma elevação nos valores de DPPH e ABTS na fase de gelo com o avanço das etapas de crioconcentração, porém estes são iguais ou inferiores estatisticamente ao suco *in natura*.

Tabela 2 - Atividade antioxidante do suco *in natura* determinada pelos métodos DPPH e ABTS.

Amostra	DPPH ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ )	ABTS ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ )
SI	$25,0 \pm 0,97^{\text{Aa}}$	$27,0 \pm 6,32^{\text{Aa}}$
C1	$33,0 \pm 2,65^{\text{a}}$	$46,0 \pm 1,26^{\text{a}}$
C2	$50,0 \pm 7,21^{\text{b}}$	$98,0 \pm 2,53^{\text{b}}$
C3	$93,0 \pm 7,08^{\text{c}}$	$142,0 \pm 3,79^{\text{c}}$
C4	$101,0 \pm 5,9^{\text{c}}$	$155,0 \pm 7,58^{\text{c}}$
G1	$10,0 \pm 0,59^{\text{B}}$	$4,68 \pm 0,0^{\text{B}}$
G2	$11,97 \pm 0,65^{\text{B}}$	$9,1 \pm 0,76^{\text{AB}}$
G3	$17,35 \pm 0,59^{\text{AB}}$	$17,0 \pm 2,53^{\text{AB}}$
G4	$29,24 \pm 0,88^{\text{A}}$	$29,0 \pm 5,06^{\text{A}}$

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco *in natura* e o concentrado de cada etapa da crioconcentração. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco *in natura* e o gelo de cada etapa da crioconcentração (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SI, suco *in natura*; C, concentrado; G, gelo.

Os dados expressos na Tabela 3 exibem os resultados de DPPH e ABTS para a atividade antioxidante do suco retido. É observado um aumento ( $p < 0,05$ ) na atividade antioxidante dos concentrados pelo método de DPPH, a partir do concentrado (C1) quando comparado ao suco retido inicial. A maior atividade antioxidante foi observada no concentrado (C4) com  $153,30 \pm 6,68$  ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ), cerca de 7 vezes superior ao suco retido inicial. Entre as etapas dos concentrados

não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ). A atividade antioxidante pelo método de ABTS, mostra que os valores obtidos para os concentrados foram superiores ( $p < 0,05$ ) comparados ao suco retido inicial. Os concentrados (C2 e C3) se mostraram iguais estatisticamente, enquanto o último concentrado (C4) se mostrou superior aos demais ( $p < 0,05$ ). Com  $148,74 \pm 2,53$  ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ), representando um aumento na atividade antioxidante de 6 vezes em relação ao suco retido inicial. Todos os gelos se mostraram iguais estatisticamente entre si e inferiores ao suco retido ( $p < 0,05$ ).

Tabela 3 - Atividade antioxidante do suco retido determinada pelos métodos DPPH e ABTS.

Amostra	DPPH ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ )	ABTS ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ )
SR	$22,57 \pm 4,42^{\text{Aa}}$	$24,08 \pm 3,41^{\text{Aa}}$
C1	$126,10 \pm 7,37^{\text{b}}$	$115,67 \pm 1,26^{\text{b}}$
C2	$131,0 \pm 1,77^{\text{b}}$	$129,0 \pm 0,06^{\text{c}}$
C3	$145,0 \pm 7,96^{\text{bc}}$	$135,3 \pm 1,26^{\text{c}}$
C4	$153,0 \pm 6,68^{\text{c}}$	$148,7 \pm 2,53^{\text{d}}$
G1	$12,0 \pm 0,47^{\text{B}}$	$11,6 \pm 0,25^{\text{B}}$
G2	$13,12 \pm 0,09^{\text{B}}$	$12,6 \pm 0,13^{\text{B}}$
G3	$13,6 \pm 0,53^{\text{B}}$	$14,0 \pm 0,24^{\text{B}}$
G4	$12,7 \pm 0,09^{\text{B}}$	$15,5 \pm 0,13^{\text{B}}$

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco retido e o concentrado de cada etapa da criocentralização. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco retido e o gelo de cada etapa da criocentralização (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SR, suco retido; C, concentrado; G, gelo.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para atividade antioxidante pelos métodos de DPPH e ABTS para o suco permeado. Os resultados mostram um comportamento similar ao suco retido, onde todos os concentrados foram superiores ao suco permeado inicial. Pelo método de DPPH os concentrados não apresentaram diferença significativa entre si ( $p < 0,05$ ) e a etapa (C4) apresentou atividade antioxidante de  $68,83 \pm 0,59$  ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ), cerca de 4 vezes superior ao suco permeado inicial. Para ABTS foi observado diferença significativa entre todos os concentrados. Também foi observado um aumento na atividade antioxidante dos concentrados com o avanço das etapas de criocentralização, destacando a etapa (C4) com  $88,85 \pm 1,26$  ( $\mu\text{M TEAC mL}^{-1}$ ), cerca de 4 vezes superior ao suco permeado. Para ambos os métodos os gelos G1 e G2 foram inferiores ao suco inicial

enquanto os gelos G3 e G4 foram estatisticamente superiores ao suco permeado ( $p < 0,05$ ), havendo um aumento da atividade antioxidante na fase de gelo presente nas duas últimas etapas da crioconcentração.

O aumento da atividade antioxidante para as frações de gelo G3 e G4 está relacionado à maior presença de compostos fenólicos, como visto no item 5.2. Estes compostos possuem grande capacidade se ligarem com a água por ponte de hidrogênio (AIDER et al., 2007), aumentando também a atividade antioxidante nas frações de gelo.

Tabela 4 - Atividade antioxidante do suco permeado determinada pelos métodos DPPH e ABTS.

<b>Amostra</b>	<b>DPPH (<math>\mu\text{M TEAC mL}^{-1}</math>)</b>	<b>ABTS (<math>\mu\text{M TEAC mL}^{-1}</math>)</b>
SP	$18,15 \pm 2,89^{\text{Aa}}$	$14,34 \pm 0,76^{\text{Aa}}$
C1	$61,32 \pm 2,95^{\text{b}}$	$33,88 \pm 3,16^{\text{b}}$
C2	$62,57 \pm 3,54^{\text{b}}$	$49,52 \pm 3,79^{\text{c}}$
C3	$64,03 \pm 2,65^{\text{b}}$	$65,61 \pm 3,79^{\text{d}}$
C4	$68,83 \pm 0,59^{\text{b}}$	$88,85 \pm 1,26^{\text{e}}$
G1	$5,30 \pm 0,24^{\text{B}}$	$6,74 \pm 0,88^{\text{B}}$
G2	$5,65 \pm 0,21^{\text{B}}$	$6,56 \pm 0,38^{\text{B}}$
G3	$26,45 \pm 0,06^{\text{C}}$	$21,85 \pm 0,08^{\text{C}}$
G4	$30,24 \pm 0,30^{\text{C}}$	$30,52 \pm 1,14^{\text{D}}$

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco permeado e o concentrado de cada etapa da crioconcentração. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco permeado e o gelo de cada etapa da crioconcentração (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SP, suco permeado; C, concentrado; G, gelo.

Boaventura et al. (2013) e Prudêncio et al. (2012) observaram aumento na atividade antioxidante nas frações concentradas da crioconcentração, pelo método de DPPH, para extrato aquoso de erva mate. Higuera (2013) e Moreno et al. (2014a) também relataram aumento na atividade antioxidante (determinada pelo método DPPH) dos concentrados de extrato aquoso de café e do extrato de café, respectivamente, corroborando com o presente estudo.

Benedetti et al. (2015) em estudos realizados com soro de tofu, detectaram aumento na atividade antioxidante e diferença significativa ( $p < 0,05$ ), entre os concentrados e o soro inicial, pelo método de ABTS. Da mesma forma, Moreno et al. (2014a) utilizando extrato de café e Higuera (2013) utilizando extrato aquoso de café, destacaram este comportamento no concentrado.

Com base nos resultados apresentados de atividade antioxidante por DPPH e ABTS para o suco *in natura*, o processo de crioconcentração se aplicado industrialmente para este fim, pode ser interrompido na terceira etapa, visto que dois últimos concentrados (C3 e C4) não apresentaram diferenças significativas. Além disso, ao cessar o processo na terceira etapa é obtido um volume maior de suco crioconcentrado.

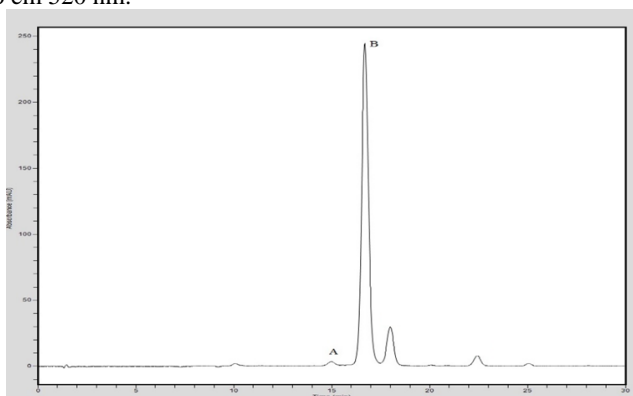
Para o suco retido, pelo método de DPPH, o processo poderia ser interrompido na primeira etapa devido não ocorrer diferença estatística entre os concentrados e o volume do primeiro concentrado ser superior aos demais. Se considerado o método ABTS o processo pode ser interrompido na segunda etapa de crioconcentração. O suco permeado pelo método de DPPH assim como no suco retido, o processo de crioconcentração pode ser interrompido na primeira etapa, enquanto que, quando utilizada a análise de ABTS todos os concentrados são diferentes estatisticamente, não havendo uma interrupção antecipada no processo de crioconcentração.

De forma geral a atividade antioxidante aumentou com o decorrer das etapas do processo de crioconcentração e o processo se mostrou eficiente para o aumento da atividade antioxidante do suco de morango alcançando concentrações de até 7 vezes com relação ao produto utilizado inicialmente.

#### **4.4. Quantificação de antocianinas por cromatografia líquida de alta eficiência.**

Com base no cromatograma da Figura 11, podem ser visualizados 4 compostos presentes no suco *in natura*, devido à variedade de morango ser a mesma para todos os sucos, o perfil de antocianinas não é alterado, não havendo necessidade de apresentar cromatograma para todos os sucos. O pico A caracterizado pela antocianinacianidina-3-*O*-glicosídeo, e o pico B, majoritário, referente a pelargonidina-3-*O*-glicosídeo. Estes compostos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção, dos espectros de UV-VIS e co-injeção com os respectivos padrões. Os resultados encontrados neste estudo corroboram com os descritos por Chaves (2014) onde a pelargonidina-3-*O*-glicosídeo se mostrou majoritária no suco de morango. O mesmo autor, afirma que a capacidade antioxidante do morango é influenciada pelos teores de antocianinas, destacando a pelargonidina-3-*O*-glicosídeo como a antocianina majoritária do morango.

Figura 12 - Cromatograma do suco de morango in natura - CLAE/DAD com detecção em 520 nm.



No morango as antocianinas estão presentes em elevadas concentrações, contribuindo significativamente para a atividade antioxidante do fruto (CAPOCASA et al., 2008; PINTO et al., 2008). Pinto et al, (2008), observaram que as antocianinas têm influência sobre a capacidade antioxidante dos morangos. As antocianinas pelargonidina-3-*O*-glicosídeo e cianidina-3-*O*-glicosídeo, são também quase que unicamente responsáveis pela coloração vermelha do morango (WANG et al., 2002).

Com base nos resultados obtidos, observou-se a antocianina pelargonidina-3-*O*-glicosídeo como majoritária do suco de morango, para o cultivar OSO Grande, concordando com dados da literatura. Kelebek e Selli (2011) relataram que teores associados a pelargonidina-3-*O*-glicosídeo variam de 81,4% e 80,7% dos cultivares Osmanli e Camarosa. Chaves (2014), destacou teores de 80,3 % para o cultivar Camarosa e 87,5 % para Caminho Real.

Os teores de antocianinas totais são apresentados na Tabela 5. Foi observado que após a microfiltração houve uma redução de cerca de 30% no teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, essa redução é atribuída ao tamanho de poro da membrana de 0,4  $\mu\text{m}$ , que retém a polpa presente no suco e consequentemente as antocianinas ligadas a macromoléculas, como substâncias pécnicas. Ainda na tabela 5, são apresentados os dados do balanço de massa global para pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, expresso em porcentagem de antocianina presente nas frações da crioc concentração em relação ao suco inicial.

Foi verificado no balanço de massa uma redução na quantidade de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo em mg, para todos os sucos, nas

frações de concentrado com relação ao suco inicial, essa redução na quantidade de pelargonidina, se deve a uma leve degradação, isso pode ser atribuído ao aumento na concentração de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo (mg/100mL), presença de açúcares, além de outros compostos fenólicos e íons metálicos (AMR; AL-TAMIMI, 2007; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; CAVALCANTI; SANTOS; MEIRELES, 2011; REIN; HEINONEN, 2004).

Tabela 5 - Antocianinas totais expressas em mg equivalentes de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo por 100 mL.

<b>Teor de pelargonidina-3-<i>O</i>-glicosídeo (mg/100mL)</b>						
<b>Amostra</b>	<b>SI</b>	<b>(%)</b>	<b>SP</b>	<b>(%)</b>	<b>SR</b>	<b>(%)</b>
Inicial	20,0±0,05 <sup>Aa</sup>	100	14,2±0,03 <sup>Aa</sup>	100	23,4±0,03 <sup>Aa</sup>	100
C1	26,0±0,08 <sup>b</sup>	65	22,6±0,02 <sup>b</sup>	80	33,5±0,03 <sup>b</sup>	72
C2	42,2±0,09 <sup>c</sup>	49	37,2±0,07 <sup>c</sup>	61	54,2±0,07 <sup>c</sup>	54
C3	61,4±0,04 <sup>d</sup>	31	50,6±0,08 <sup>d</sup>	36	97,9±0,06 <sup>d</sup>	42
C4	87,8±0,05 <sup>e</sup>	15	60,6±0,09 <sup>e</sup>	15	111,3± 0,07 <sup>e</sup>	16
G1	4,6±0,03 <sup>B</sup>	10	8,0±0,02 <sup>B</sup>	28	7,8±0,03 <sup>B</sup>	17
G2	9,3±0,02 <sup>C</sup>	11	8,0±0,04 <sup>B</sup>	13	17,1±0,04 <sup>C</sup>	17
G3	16,7±0,03 <sup>D</sup>	8	10,9±0,03 <sup>C</sup>	8	19,9±0,04 <sup>D</sup>	8
G4	32,4±0,05 <sup>E</sup>	5	22,5±0,07 <sup>D</sup>	5	66,5±0,07 <sup>E</sup>	9

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco inicial e o concentrado de cada etapa da criocentralização. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco inicial e o gelo de cada etapa da criocentralização (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SI, suco in natura; SP, suco permeado; SR, suco retido; C, concentrado; G, gelo; \*(%), considerando sempre o teor de antocianinas presentes no volume total de suco em cada etapa.

De acordo com a Tabela 5, foi observado um aumento significativo no teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo nas frações concentradas dos 3 sucos estudados, com o avanço das etapas de criocentralização, os concentrados se mostraram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) do suco inicial e entre si para todos os sucos.

Para o suco *in natura*, quando comparado a amostra inicial ao concentrado C4, o teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo é maior aproximadamente 438% após a criocentralização. Fazendo o mesmo comparativo para o suco permeado, o teor e antocianinas é maior cerca de 428% e para o suco retido, aproximadamente 476%. Esses resultados concordam com o apresentado por Boaventura (2015), que obteve aumento de 684% no teor de fenólicos totais expressos em ácido gálico,

670% no teor de ácido 5-cafeoilquínico, 676% no teor de ácido 3,5-dicafeoilquínico e 978% para ácido cafeico. Este aumento do composto de interesse após a crioconcentração foi observado também em estudos com soro de leite (SÁNCHEZ et al., 2011a), sucos de fruta (SÁNCHEZ et al., 2010) e soro de tofu (BENEDETTI et al., 2015).

Aplicação da crioconcentração para o suco *in natura* se mostrou bastante eficiente, foi verificado um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) no percentual de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo a partir do concentrado (C1), havendo destaque para o concentrado final (C4) com  $87,83 \pm 0,05$  (mg/100mL), 4,38 vezes superior ao suco *in natura* inicial. É possível sugerir uma interrupção do método ainda na segunda etapa de crioconcentração, onde o teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo no concentrado é 2 vezes superior ao suco inicial e 4,5 vezes superior à fase de gelo.

A crioconcentração aplicada ao suco retido ou concentrado da microfiltração apresentou um aumento no percentual de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo no concentrado final (C4) superior aos demais sucos, no entanto apresentou também aumento para este composto na fração de gelo final superior aos demais sucos. Como o suco retido é resultado da aplicação de um processo prévio de microfiltração, ainda que não seja o objetivo desse processo, é possível que ocorra a concentração de alguns componentes. Na Tabela 5 tem-se o valor inicial de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo de  $23,39 \pm 0,03$  (mg/100mL) para o suco retido, esse valor é maior que o do suco *in natura*, confirmando uma pequena concentração deste composto no processo de microfiltração. Como já visto, os compostos fenólicos têm capacidade de formar pontes de hidrogênio com água, assim quanto maior o teor de fenólicos, maior a concentração desses no gelo. O teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo na fração final de gelo (G4) foi quase 3 vezes superior ao suco retido inicial, a aplicação da crioconcentração ao suco retido é viável, no entanto é possível sugerir uma interrupção do método ainda na terceira etapa de crioconcentração, devido o teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo no concentrado ser 4 vezes o valor do suco retido inicial e na fração de gelo o teor desta antocianina se mostra inferior ao suco retido inicial.

O suco permeado apresentou resultados similares ao suco *in natura*, onde foi observado o aumento de 4 vezes no percentual de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo no concentrado final (C4). No entanto, na fração de gelo final (G4), apresenta valor para antocianina cerca de 1,54 vezes superior ao suco permeado inicial. Assim, sugere-se a interrupção da crioconcentração na terceira etapa, onde a fração de concentrado apresenta 5 vezes o teor de antocianina presente no gelo da mesma

etapa, o mesmo concentrado mostra teor de antocianina 3,6 vezes superior ao suco permeado inicial.

O aumento do potencial antioxidante do suco de morango para todos os sucos testados, ao longo da aplicação da crioconcentração, pode ser associado principalmente ao aumento no teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, a antocianina majoritária no morango utilizado.

De maneira geral, as três primeiras frações de gelos apresentaram teores de antocianina inferiores ao suco inicial. No entanto, foi observado um aumento no teor de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo nas frações de gelo, no decorrer da crioconcentração, principalmente na etapa final dos sucos estudados. O mesmo foi observado por Benedetti et al. (2015) para concentração de isoflavonas presentes no soro de tofu e Boaventura et al. (2013) na concentração de compostos fenólicos de extrato aquoso de erva mate. Estes autores associaram este comportamento com as pontes de hidrogênio, uma vez que compostos fenólicos são capazes de se ligar com um grande número de moléculas de água. A presença de antioxidantes na fase de gelo pode ser devido a capacidade destes compostos se ligarem com a água por ponte de hidrogênio (AIDER et al., 2007).

#### **4.5. Análise reológica**

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os gráficos de viscosidade versus taxa de deformação, para o suco *in natura*, suco permeado e suco retido, respectivamente, na temperatura de 25 °C. Foi levado em consideração as viscosidades presentes no intervalo da taxa de cisalhamento de 200 s<sup>-1</sup> e 1800 s<sup>-1</sup>, devido instabilidade do equipamento.

Verifica-se que a viscosidade se mantém constante com o aumento da taxa de deformação, mostrando um comportamento Newtoniano para todas as amostras. Fluidos newtonianos típicos são água, café, cerveja, bebidas carbonatadas, a maioria dos méis, xarope de açúcar, leite, sucos filtrados, suco de laranja e vinhos (BOURNE, 2002; SHARMA et al. 2000).

De forma geral, o suco permeado e as frações de gelo apresentaram viscosidade muito próximas à da água, o que era esperado para o gelo, uma vez que o objetivo é que as frações de gelo tenham a menor quantidade possível de impurezas. Rezzadori et al. (2013) relata que a clarificação de sucos por membranas provoca a completa remoção de sólidos suspensos, um dos fatores responsáveis pela redução da viscosidade.



Figura 13: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco in natura. SI - suco in natura inicial; C - concentrado e G - gelo, após a crioconcentração.

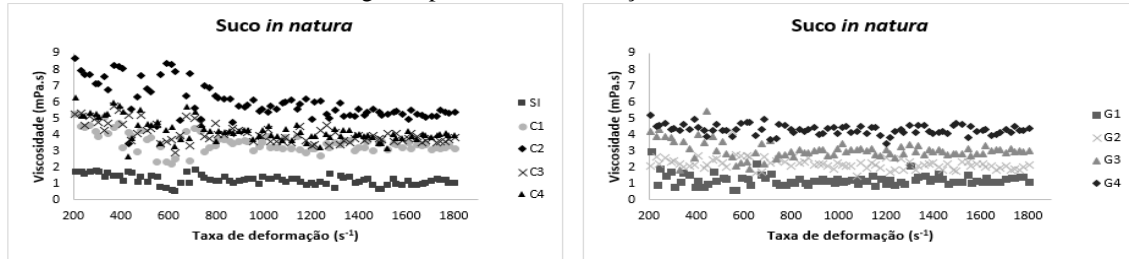


Figura 14: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco permeado. SP- suco permeado inicial; C- concentrado; G - gelo após a crioconcentração.

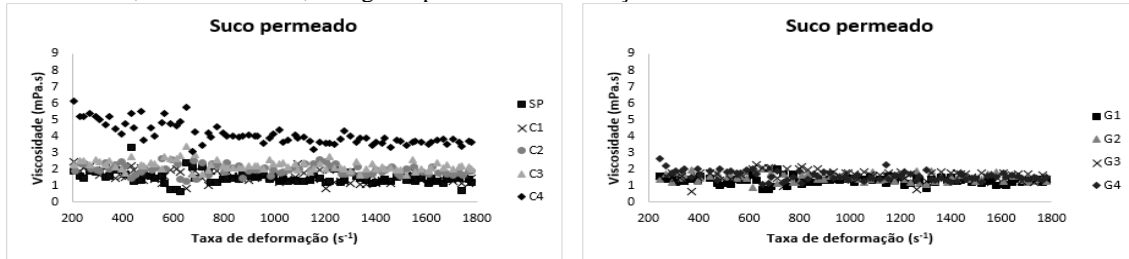
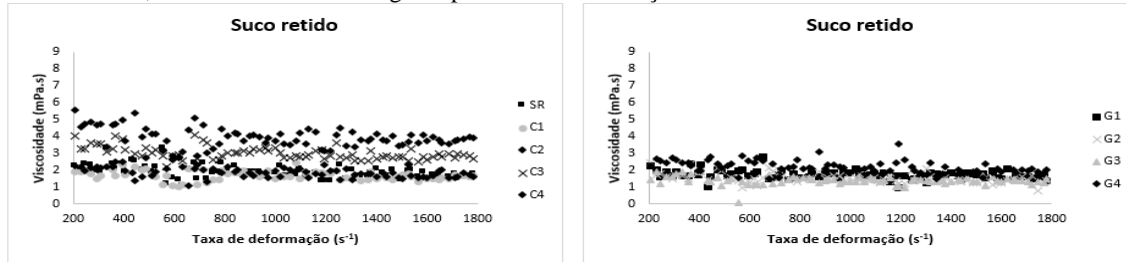


Figura 15: Viscosidade aparente versus taxa de deformação à 25 °C, para cada estágio da crioconcentração do suco retido inicial. SR - suco retido inicial; C - concentrado e G - gelo após a crioconcentração.



Nas Tabelas 6, 7 e 8 são apresentados os modelos ajustados para cada etapa da criocentração dos sucos estudados. Os modelos da Lei da Potência e de Newton foram avaliados quanto à sua capacidade de descrever o comportamento reológico de cada etapa da criocentração. É possível observar que os modelos descrevem o comportamento reológico dos sucos de forma satisfatória. O modelo Lei da Potência apresenta valores para índice de comportamento do fluido próximos ao valor 1 confirmando um escoamento com comportamento Newtoniano dos fluidos analisados.

Tabela 6 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango in natura obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton.

Etapa	Ajuste Lei da Potência			Ajuste modelo de Newton		
	° Brix	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	(m.Pa.s)	R <sup>2</sup>
SI	7,20	0,0019	0,92	0,91	1,10 ± 0,20 <sup>a</sup>	0,91
C1	12,2	0,0064	0,91	0,950	3,30 ± 0,07 <sup>cd</sup>	0,95
C2	17,0	0,0212	0,81	0,97	5,50 ± 0,35 <sup>d</sup>	0,94
C3	20,0	0,0108	0,86	0,96	3,80 ± 0,28 <sup>d</sup>	0,95
C4	23,0	0,0089	0,89	0,98	4,10 ± 0,14 <sup>e</sup>	0,97
G1	3,00	0,00042	1,14	0,91	1,20 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,90
G2	6,50	0,0049	0,88	0,94	2,10 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,93
G3	11,8	0,0027	1,01	0,97	2,90 ± 0,44 <sup>bc</sup>	0,97
G4	15,0	0,0062	0,95	0,98	4,20 ± 0,14 <sup>d</sup>	0,98

Índice de consistência (K); Índice de comportamento de fluxo (n); Coeficiente de correlação (R); valores seguidos de mesma letra não se diferem (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SI, suco *in natura*; C, concentrado; G, gelo.

Tabela 7 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango retido obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton.

Etapa	Ajuste pela Lei da potência			Ajuste modelo de Newton		
	° Brix	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	(mPa.s)	R <sup>2</sup>
SR	6,00	0,0046	0,86	0,88	1,70 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,87
C1	9,00	0,0029	0,85	0,85	1,60 ± 0,11 <sup>a</sup>	0,84
C2	14,80	0,0031	0,92	0,90	1,70 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,89
C3	21,00	0,0042	0,95	0,94	2,80 ± 0,21 <sup>b</sup>	0,93
C4	26,00	0,0039	0,99	0,96	3,80 ± 0,14 <sup>c</sup>	0,96
G1	1,00	0,0018	0,99	0,89	1,50 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,89
G2	2,20	0,002	0,95	0,84	1,40 ± 0,28 <sup>a</sup>	0,84
G3	6,00	0,0008	1,04	0,89	1,30 ± 0,14 <sup>a</sup>	0,89
G4	13,00	0,0025	0,97	0,89	2,00 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,89

Índice de consistência (K); Índice de comportamento de fluxo (n); Coeficiente de correlação (R); valores seguidos de mesma letra não se diferem (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SR, suco retido; C, concentrado; G, gelo.

Tabela 8 - Parâmetros reológicos obtidos para o suco de morango permeado obtidos pelo modelo de ajuste ao modelo da Lei da Potência e ajuste ao modelo de Newton.

Etapa	Ajuste pela Lei da potência			Ajuste modelo de Newton		
	° Brix	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	(mPa.s)	R <sup>2</sup>
SP	5,20	0,0027	0,91	0,93	1,40 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,93
C1	9,00	0,0017	0,96	0,91	1,30 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,90
C2	14,00	0,0032	0,93	0,95	1,90 ± 0,07 <sup>bc</sup>	0,95
C3	21,00	0,0029	0,96	0,96	2,10 ± 0,10 <sup>c</sup>	0,96
C4	28,00	0,0092	0,88	0,97	3,70 ± 0,07 <sup>d</sup>	0,95
G1	1,00	0,0015	0,97	0,94	1,20 ± 0,14 <sup>a</sup>	0,94
G2	2,00	0,0018	0,97	0,94	1,40 ± 0,14 <sup>a</sup>	0,94
G3	5,60	0,0018	0,98	0,94	1,50 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,94
G4	11,00	0,0018	0,97	0,93	1,40 ± 0,14 <sup>a</sup>	0,93

Índice de consistência (K); Índice de comportamento de fluxo (n); Coeficiente de correlação (R); valores seguidos de mesma letra não se diferem (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SP, suco permeado; C, concentrado; G, gelo.

Um aspecto a ser observado é o aumento da viscosidade nos concentrados no decorrer das etapas de crioconcentração para todos os sucos estudados. A concentração de sólidos solúveis e insolúveis é um dos componentes-chave na identificação do comportamento reológico

(RAO, 1999; BOURNE, 2002). Goula e Adamopoulos (2011), observaram que a redução na concentração de sólidos insolúveis, foi o fator que mais influenciou a redução da viscosidade de suco de kiwi.

Vandresen et al. (2009) observaram o comportamento newtoniano em suco natural de cenoura e laranja, o estudo foi realizado utilizando uma taxa de deformação de 0 a 1600 s<sup>-1</sup> e equipamento similar ao deste trabalho. Rezzadori et al. (2013) observaram o comportamento reológico para caldo de cana *in natura* e clarificado com concentrações de sólidos solúveis de 10,3 a 22,13 ° Brix, verificaram o comportamento newtoniano em toda faixa estudada.

#### 4.6. Análise de cor

Através das Figuras 15, 16 e 17 podem ser visualizados mudanças de coloração para o suco *in natura*, suco retido e suco permeado no decorrer das etapas do processo de crioconcentração. Percebe-se que os concentrados apresentaram uma coloração vermelho intenso, intensificando a cor com o decorrer das etapas.

Figura 16 - (SI) Suco *in natura*, (C) concentrado, (G) gelo.

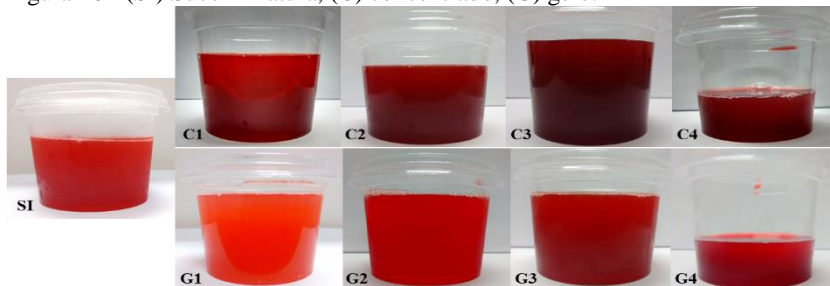


Figura 17 - (SR) Suco retido, (C) concentrado, (G) gelo.

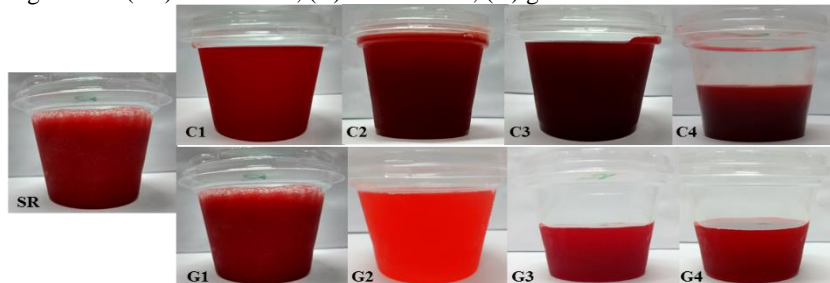
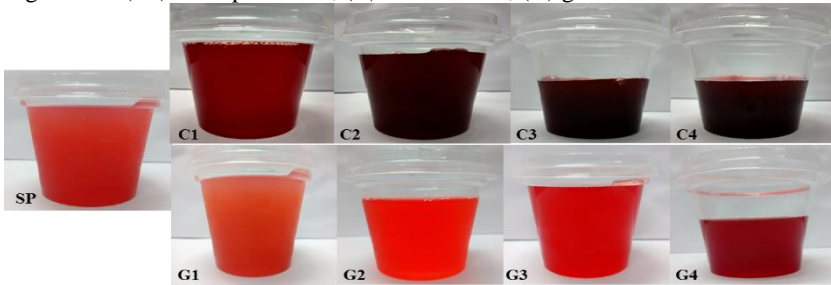


Figura 18 - (SP) Suco permeado, (C) concentrado, (G) gelo.



Considerando a cor como um dos principais atributos de qualidade e aceitabilidade dos produtos alimentícios (HUTCHINGS, 1999), na Tabela 9 e 10 são apresentados os resultados para os parâmetros de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , dos sucos *in natura*, permeado e todas as etapas de concentração e gelos.

Tabela 9 - Resultados para os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  obtidos para o suco *in natura* e todas as etapas de crioconcentração.

Amostra	Parâmetros		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$
SI	$21,81 \pm 2,14^{Aa}$	$34,73 \pm 1,58^{Aa}$	$38,30 \pm 0,0^{Aa}$
C1	$20,95 \pm 0,19^a$	$35,39 \pm 0,07^a$	$31,35 \pm 0,52^{ab}$
C2	$19,90 \pm 0,20^a$	$35,61 \pm 0,17^a$	$31,28 \pm 0,13^{ab}$
C3	$17,16 \pm 0,08^b$	$38,80 \pm 0,01^b$	$28,78 \pm 0,35^{ab}$
C4	$15,89 \pm 0,01^b$	$36,93 \pm 0,08^{ab}$	$27,82 \pm 0,17^b$
G1	$32,48 \pm 1,78^C$	$23,23 \pm 0,64^B$	$16,52 \pm 0,44^C$
G2	$26,25 \pm 0,06^B$	$32,17 \pm 0,07^C$	$30,79 \pm 0,19^A$
G3	$18,43 \pm 0,18^{AD}$	$36,40 \pm 0,12^A$	$30,62 \pm 0,21^{AB}$
G4	$16,31 \pm 0,11^D$	$36,93 \pm 0,11^A$	$21,22 \pm 7,54^{BC}$

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco *in natura* e o concentrado de cada etapa da crioconcentração. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco *in natura* e o gelo de cada etapa da crioconcentração (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SI, suco *in natura*; C, concentrado; G, gelo.

De acordo com a Tabela 9 observa-se que todos os concentrados têm luminosidade menor em relação ao suco *in natura*. Observa-se também que os dois primeiros gelos têm luminosidade maior ( $p < 0,05$ ) em relação aos demais gelos e concentrados apresentando um  $L^*$  de  $32,48 \pm 1,78$  e  $26,25 \pm 0,06$ . É possível perceber que com o avanço das

etapas as amostras de gelo e concentrado tendem ao escuro (escala de L\* varia de 0 a 100, do preto ao branco).

Tabela 10 - Resultados para os parâmetros de cor L\*, a\* e b\* obtidos para o suco permeado e todas as etapas de crioconcentração.

Amostra	Parâmetros		
	L*	a*	b*
SP	28,02 ± 0,07 <sup>Aa</sup>	36,84 ± 0,05 <sup>Aa</sup>	40,97 ± 0,18 <sup>Aa</sup>
C1	17,35 ± 0,26 <sup>b</sup>	36,07 ± 0,12 <sup>ab</sup>	29,58 ± 0,03 <sup>e</sup>
C2	13,44 ± 0,21 <sup>c</sup>	35,98 ± 0,13 <sup>b</sup>	23,09 ± 0,27 <sup>d</sup>
C3	10,14 ± 0,05 <sup>d</sup>	34,13 ± 0,04 <sup>c</sup>	17,48 ± 0,08 <sup>c</sup>
C4	7,84 ± 0,18 <sup>e</sup>	32,47 ± 0,23 <sup>d</sup>	13,75 ± 0,0 <sup>b</sup>
G1	37,13 ± 0,26 <sup>B</sup>	12,42 ± 0,08 <sup>B</sup>	5,57 ± 0,06 <sup>B</sup>
G2	32,52 ± 0,28 <sup>C</sup>	18,59 ± 0,08 <sup>C</sup>	12,74 ± 0,12 <sup>C</sup>
G3	22,67 ± 0,10 <sup>D</sup>	29,87 ± 0,13 <sup>D</sup>	33,25 ± 0,13 <sup>D</sup>
G4	18,04 ± 0,23 <sup>E</sup>	37,01 ± 0,19 <sup>A</sup>	31,10 ± 0,39 <sup>E</sup>

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco permeado e o concentrado de cada etapa da crioconcentração. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre o suco permeado e o gelo de cada etapa da crioconcentração (ANOVA, seguido por teste de Tukey;  $p < 0,05$ ). SP, suco permeado; C, concentrado; G, gelo.

Na Tabela 10 é possível observar que os concentrados tendem a uma menor luminosidade em relação ao suco permeado inicial. Todos os concentrados têm luminosidade inferior ( $p < 0,05$ ) ao suco permeado inicial e demais gelos. O último concentrado apresentou valor de L\* de  $6,84 \pm 0,18$ . O comportamento dos gelos foi similar aos concentrados tendendo com o avanço das etapas a uma menor luminosidade.

Valores de a\* obtidos para todas as amostras indicam que os mesmos tendem a coloração vermelha, devido aos valores encontrados serem positivos, onde a\* varia do vermelho (+a) ao verde (-a). A presença de antocianinas contribui para a coloração vermelha do morango (AABY et al., 2005; KONCZAK; ZHANG, 2004; WAGNER, 1982). As amostras apresentam valores positivos para b\* tendendo a coloração amarela, b\* vai do amarelo (+b) ao azul (-b).

A mudança na coloração dos concentrados pode ser atribuída ao aumento na concentração de antocianinas responsáveis pela coloração vermelha. Conforme corroborado pelos resultados de teor de pelargonidina-3-O-glicosídeo (Tabela 5).

#### 4.7. Compostos orgânicos voláteis

Após análise de identificação, foram obtidos dados de área total de todos os compostos identificados e quantidade de compostos presentes no suco *in natura*, suco permeado e suco retido de todas as etapas da crioconcentração, respectivamente. Foram considerados identificados, compostos que obtiveram porcentagem acima de 70% de similaridade com a biblioteca NIST 11. Inicialmente foram quantificados pela área normalizada do pico de CG-MS, os compostos aromáticos destacados pela literatura, como sendo os principais responsáveis pelo odor de morango fresco (Tabelas 11, 12 e 13).

Os frutos de morango contêm um grupo de compostos de aroma 2,5-Dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one (furaneol), esta estrutura é considerada pela maioria dos autores o componente mais importante para aroma de morango (DOUILLARD E GUICHARD, 1989, 1990; HERRMANN, 1991). O composto tem odor doce e agradável, com aroma de caramelo queimado com notas de açúcar em altas concentrações e em baixas concentrações tem odor frutado (RE et al., 1973). Sanz et al (1995) relataram haver correlação no teor de furaneol no morango com o estágio de maturação do fruto.



Tabela 11 - Compostos orgânicos voláteis do suco *in natura* e etapas da crioconcentração, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC).

Compostos	SI	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4
<b>Ésteres</b>									
Methyl hexanoate	4,19	1,7	0,84	-	-	1,4	1,5	0,39	0,14
Ethyl hexanoate	2,68	1,31	0,64	0,47	0,4	1,7	1,3	0,6	-
Methyl butanoate	4,69	2,2	0,63	0,44	0,1	0,66	1,45	0,41	0,23
<b>Terpeno</b>									
Linalool	2,5	2,51	2,08	2,42	4,2	4,6	6,3	2,37	4,42
<b>Furano</b>									
2,5-Dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one	0,58	0,35	0,36	0,35	0,51	-	0,3	-	-

- Para compostos não identificados na etapa; SI, suco *in natura*; C, concentrado; G, gelo.

Tabela 12 - Compostos orgânicos voláteis do suco permeado e etapas da crioconcentração, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC).

Compostos	SP	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4
<b>Esteres</b>									
Methyl butanoate	3,78	0,96	0,36	0,11	0,04	1,26	0,38	-	-
Methyl hexanoate	5,85	2,27	-	0,13	0,06	-	-	-	-
Ethyl hexanoate	6,71	2,49	0,20	-	-	-	-	-	-
<b>Terpeno</b>									
Linalool	4,05	10,19	2,44	4,61	5,01	-	-	-	-
<b>Furano</b>									
2,5-Dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one	0,25	0,66	1	-	-	-	2,5	2,26	2,51

- Para compostos não identificados na etapa; SP, suco permeado; C, concentrado; G, gelo.

Tabela 13 - Compostos orgânicos voláteis do suco retido e etapas da crioconcentração, expressos como área do pico de CG-MS (% em área total GC).

Compostos	SR	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4
<b>Esteres</b>									
Methyl butanoate	5,0	1,18	0,31	0,1	0,05	-	-	-	-
Methyl hexanoate	3,96	1,62	0,57	0,2	-	-	-	-	-
Ethyl hexanoate	3,13	2,48	0,65	0,3	-	-	-	-	-
<b>Terpeno</b>									
Linalool	4,05	10,19	2,44	4,61	5,01	-	-	-	-
<b>Furano</b>									
2,5-Dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one	0,25	0,3	-	-	-	-	2,3	2,2	2,3

- Para compostos não identificados na etapa; SR, suco retido; C, concentrado; G, gelo.

Foi observado nas Tabelas 11, 12 e 13 nas frações de concentrado e gelo, que os compostos methyl butanoate, methyl hexanoate e ethyl hexanoate, apresentaram uma redução na área normalizada do pico de CG-MS com o avanço das etapas do processo de crioconcentração, no entanto o composto linalool apresentou um aumento na área normalizada do pico CG-MS, para todos os sucos, em todas as frações de concentrado. O composto 2,5-dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one manteve a área de pico nas frações de concentrado do suco *in natura*, este apresentou aumento na área de pico, nas frações de concentrado e gelo, para suco permeado e suco retido.

Foi observado a presença destes compostos em ambas as fases da crioconcentração, destacando a presença de compostos voláteis na fase de gelo, mostrando a manutenção destes pelo método de crioconcentração em blocos.

Os demais compostos orgânicos voláteis identificados para o suco *in natura*, suco permeado e suco retido de todas as etapas da crioconcentração, estão apresentados no Anexo A. Foi identificado a presença dos compostos em cada fração, estando em processo de quantificação pela área de pico de CG-MS.

## 5. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que é possível elevar o teor dos compostos bioativos, neste caso o teor de compostos fenólicos e a atividade antioxidante, pelo método de crioconcentração em blocos, para o suco de morango *in natura*, microfiltrado e retido. A técnica de crioconcentração se mostrou uma alternativa para preservar a qualidade nutricional do suco de morango. A crioconcentração promoveu um aumento no fator de concentração em relação ao teor de sólidos totais, com um aumento médio de aproximadamente 330% para suco *in natura*, 290% suco retido e 235% suco permeado. Os fluidos concentrados apresentaram aumento no teor de compostos fenólicos totais em todas as etapas da crioconcentração, principalmente na etapa final (C4), promovendo aumentos de 415% para suco *in natura*, 434% para suco permeado e 398% para suco retido, todos em relação ao suco utilizado como alimentação.

A atividade antioxidante medida pelos métodos de DPPH e ABTS, aumentaram significativamente, de mínimo 4 vezes, após a crioconcentração, em relação ao suco usado inicialmente. O maior potencial antioxidante foi encontrado para o suco retido na etapa (C4), com potencial antioxidante cerca de 7 vezes maior que o suco inicial. A atividade antioxidante do suco de morango pode ser correlacionada à concentração de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, antocianina majoritária, presente nos diferentes sucos estudados.

Com relação aos teores de antocianinas totais expressos em pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, obtidos pela técnica de CLAE, observou-se que, para ambos os sucos, houve um aumento significativo no teor destes compostos após os estágios da crioconcentração em blocos. Embora o processo tenha apresentado altas concentrações de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo na fração concentrada, houve também retenção de antocianinas nas frações de gelo, portanto é possível sugerir a aplicação do método de crioconcentração em blocos para concentrar pelargonidina-3-*O*-glicosídeo.

Os modelos de Newton e Lei da Potência foram aplicados com sucesso para descrever o comportamento de escoamento dos sucos *in natura*, permeado, retido e suas frações de concentrado e gelo, que apresentaram comportamento Newtoniano com índice de comportamento próximo de 1. Os sucos estudados e os concentrados obtidos após a crioconcentração apresentaram redução na luminosidade, com tendência a cor vermelho escuro, resultado da alta concentração das antocianinas, responsáveis por esta coloração.

A identificação dos compostos voláteis mostra a presença de compostos já relatados na literatura como o methyl hexanoate, ethyl hexanoate, methyl butanoate, linalool e 2,5-Dimethyl-4-methoxy-2H-furan-3-one, nas frações de concentrado e frações de gelo da crioconcentração, mostrando a manutenção dos compostos termolábeis pelo método de crioconcentração.

Finalmente, os resultados deste estudo indicam que o método de crioconcentração em blocos, aplicado ao suco de morango, aumentou a atividade antioxidante, teor de fenólicos e concentração de pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, assim como reduziu a luminosidade e aumentou a intensidade da coloração vermelha nos concentrados, se mostrando um método viável para a concentração de compostos biológicos e uma tecnologia importante para concentração do suco de morango.

## REFERÊNCIAS

AABY, K.; SKREDE, G.; WROLSTAD, R. E. Phenolic composition and antioxidant activities in flesh and achenes of strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4032-404, 2005.

AABY, K.; MAZUR, S.; NES, A.; SKREDE, G. Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 86-97, 2012.

AICHINGER, P.A.; MICHEL, M.; SERVAIS, C.; DILLMANN, M.L.; ROUVET, M.; D'AMICO, N.; ZINK, R.; KLOSTERMEYER, H.; HORNE, D.S. Fermentation of a skim milk concentrate with *Streptococcus thermophilus* and chymosin: structure, viscoelasticity and syneresis of gels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 3, p. 243-255, 2003.

AIDER, M.; HALLEUX, D.; AKBACHE, A. Whey cryoconcentration and impact on its composition. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 92-102, 2007.

AIDER, M.; HALLEUX, D. Production of concentrated cherry and apricot juices by cryoconcentration technology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p.1768-1775, 2008.

AIDER, M.; HALLEUX, D.; MELNIKOVA, I. Skim acidic milk whey cryoconcentration and assessment of its functional properties: Impact of processing conditions. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, p.334-341, 2009.

AIDER, M.; HALLEUX, D. Cryoconcentration technology in the bio-food industry: principles and applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 679- 685, 2009.

AIDER, M.; OUNIS, W. B. Skim milk freeze concentration as affected by the thawing mode: gravitational vs. microwave-assisted. **Int. J. Food Sci. Tech**, v. 47, p. 195-202, 2012.

- AMARO, L. F.; SOARES, M. T.; PINHO, C.; ALMEIDA, I. F.; PINHO, O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. Processing and storage effects on anthocyanin composition and antioxidant activity of jams produced with Camarosa strawberry. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, p. 2071–2077. 2013.
- AMES, B. N.; SHIGENAGA, M. K.; HAGEN, T. M. Oxidants antioxidants, and the degenerative diseases of aging. **Proc Natl Acad Sci USA**. v. 90, p. 7915– 7922. 1993.
- AMR, A.; AL-TAMIMI, E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus* anthocyanins and their use as food colourants. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 42, n. 8, p. 985-991, 2007.
- ANDERSEN, O. M.; MARKHAM, K. R. **Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications**. USA: Taylor & Francis, 2006.
- ANON, A. Freeze concentration opens new product opportunities. **Journal of Food Engineering**, v.65, n.3, p.50–52, 1993.
- ANTUNES, L. E. C.; PERES, N. A. Strawberry Production in Brazil and South America. **International Journal of Fruit Science**, v. 13, n. 1-2, p. 156-161, 2013.
- ARNAO, M.B. Some methodological problems in determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food & Technology**, London, v.11, n. 11, p. 419-421, 2000.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, out. 1990.
- ARRIOLA, N. A.; SANTOS, G. D.; PRUDÊNCIO, E. S.; VITALI, L.; PETRUS, J. C. C.; AMBONI, R. D. M. Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, p. 2052–2060, 2014.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS-AOAC. Official methods of analysis of the association analytical chemists. 18<sup>o</sup>. ed. Maryland, USA, 2005.



AULEDA, J.M.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E. Calculation method for designing a multi-plate freeze-concentrator for concentration of fruit juices. **Journal of Food Engineering**, v. 107, p. 27–35, 2011.

BELÉN, F.; BENEDETTI, S.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.M.; PRUDÊNCIO, E.S.; PETRUS, J.C.C.; RAVENTÓS, M. Behavior of functional compounds during freeze concentration of tofu whey. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 681-688, 2013.

BELÉN, F.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.M.; RAVENTÓS, M. One option for the management of wastewater from tofu production: freeze concentration in a falling-film system. **Journal of Food Engineering**, v. 110, p. 364-373, 2012.

BENEDETTI, S.; PRUDÊNCIO, E.; NUNES, G.; GUIZONI, K.; FOGAÇA, L.; PETRUS, J. C. Antioxidant properties of tofu whey concentrate by freeze concentration and nanofiltration processes. **Journal of Food Engineering**, v. 160, p. 49-55. 2015.

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**, San Diego, v. 239, p. 70-76, 1996.

BERGER, R. G. Flavours and fragrances — Chemistry, bioprocessing and sustainability. **Berlin: Springer-Verlag**, 2007.

BIANCHIN, J. N.; NARDINI, G.; MERIB, J.; DIAS, A. N.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Screening of volatile compounds in honey using a new sampling strategy combining multiple extraction temperatures in a single assay by HS-SPME–GC–MS. **Food Chemistry**, v. 145, p. 1061-1065, fev. 2014.

BOAVENTURA, B.C.B.; MURAKAMI, A.N.N.; PRUDÊNCIO, E.S.; MARASCHIN, M.; MURAKAMI, F.S.; AMANTE, E.R.; AMBONI, R.D.M.C. Enhancement of bioactive compounds content and antioxidant activity of aqueous extract of mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) through freeze concentration technology. **Food Research International**, v. 53, p. 686-692, 2013.

BOAVENTURA, B. C. B. **Atividade Antioxidante e Crioconcentração dos Compostos Bioativos do Extrato Aquoso de Erva-Mate** (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). 2015. 135f. Tese (Doutorado Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação Ciência dos Alimentos, UFSC, Florianópolis, SC.

BOBBIO, P. A; BOBBIO, F. O. Introdução à química de alimentos. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Varela; 1995.

BOURNE, M.C., 2002. **Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement**, second ed. Academic Press, San Diego, CA, pp. 427.

BHATTACHARYA, S. N. **Rheology: Fundamentals and Measurements**. Australia: Royal Melbourne Institute of Technology, 1997.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BROWNMILLER, C.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric colour, and antioxidant capacity of processed blueberry products. **Journal of Food Science**, v. 5, n. 73, p. 72-79. 2008.

BRÜCKNER, B. Fruit and vegetable flavour: Recent advances and future prospects. **Abington Hall, Cambridge, UK**: Woodhead Publishing Limited. 2008.

BUCKOW, R.; KASTELL, A.; TEREFE, N. S.; VERSTEEG, C. Pressure and temperature effects on degradation kinetics and storage stability of total anthocyanins in blueberry juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 18, p. 10076-10084. 2010.

BUGAUD, C.; ALTER, P. Volatile and non-volatile compounds as odour and aroma predictors in dessert banana (*Musa* spp.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 14–23, 2016.

CALVO, C.; DURÁN, L. Propiedades Físicas II – Ópticas y color. In: **122 CITED – Instituto Politécnico Nacional. Temas en Tecnología de alimentos**. Mexico: Ed: José Miguel Aguilera, v. 1, 1997.

CANTILLANO, R. F. F. **Manuseio pós-colheita de morangos**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2010. 36p. (Documentos 318).

CAO, G.H.; ALESSIO, H.M.; CUTLER, R.G. Oxygen-radical absorbency capacity assay for antioxidants. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 14, n. 3, p. 303-311, 1993.

CAPOCASA, F.; SCALZO, J.; MEZZETTI, B.; MAURIZIO BATTINO, M. Combining quality and antioxidant attributes in the strawberry: The role of genotype. **Food Chemistry**, v. 111, p. 872–878, 2008.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. D. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859-871, 2009.

CAVALCANTI, R. N.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems—An overview. **Food Research International**, v. 44, n. 2, p. 499-509, 2011.

CEREZO, A. B.; CUEVAS, E.; WINTERHALTER, P.; GARCIA-PARRILLA, M. C.; TRONCOSO, A. M. Isolation, identification, and antioxidant activity of anthocyanin compounds in Camarosa strawberry. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 574-582, 2010.

CHANG, Y.H., HARTEL, R.W. Flow properties of freeze-concentrated skim milk. **Journal of Food Engineering**, v.31, p.371-386, 1997.

CHAVES, V. C. **Teor de Antocianinas, Compostos Fenólicos e Capacidade de Captação de Radicais Livres de Frutos de Cultivares de Morangueiro (*Fragaria x ananassa* Duch.)**. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Programa de Pós-graduação em Farmácia, UFSC, Florianópolis, SC.

CHEUNG, L. M.; CHEUNG, P. C. K.; OOI, V. E. C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. **Food Chemistry**, v. 80, n.2, p. 249-255, 2003.

CORDENUNSI, B. R.; NASCIMENTO, J. R. O.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Influence of cultivar on quality parameters and chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 9, p. 2581-2586, 2002.

DAUBENY, H. Register of new fruit and nut varieties: strawberries. **HortScience**, v. 29, n. 9, p. 960-964, 1994.

DEL RIO, D.; BORGES, G.; CROZIER, A. Berry flavonoids and phenolics: bioavailability and evidence of protective effects. **British Journal of Nutrition**, v. 104, p. 67-90, 2010.

DOUILLARD, C.; GUICHARD, E. Comparison by multidimensional analysis of concentrations of volatile compounds in fourteen frozen strawberry varieties. **Sci Aliments**, v. 9, p. 53 – 75, 1989.

DOUILLARD, C.; GUICHARD, E. The aroma of strawberry (*Fragaria ananassa*): Characterisation of some cultivars and influence of freezing. **J Sci Food Agric**, v. 50, p. 517 – 31, 1990.

FAO. FAOSTAT: Agricultural Production/strawberry. **FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO**, n., p., Acessado em 10 outubro de 2015, 2011. Disponível em: < <http://www.faostat.fao.org> >.

FORNEY, C. F. Horticultural and other factors affecting aroma volatile composition of small fruit, **HortTechnology**, v. 11, p. 529–538, 2001.

FRACASSETTI, D.; DEL BO', C.; SIMONETTI, P.; GARDANA, C.; KLIMIS-ZACAS, D.; CIAPPELLANO, S. Effect of time and storage temperature on anthocyanin decay and antioxidant activity in wild blueberry (*Vaccinium angustifolium*) powder. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 2999–3005. 2013.

FRANCIS, F. J.; CLYDESDALE, F. M. **Food colorimetry: theory and applications**. Westport: AVI Publishing Co., 475p.,1975.

FREIRE, J. M.; ABREU, C. M. P.; ROCHA, D. A.; CORRÊA, A. D.; MARQUES, N. R. Quantificação de compostos fenólicos e ácido ascórbico em frutos e polpas congeladas de acerola, caju, goiaba e morango. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 12, p. 2291-2296, 2013.

- GIL, M.I.; HOLCROFT, D.M.; KADER, A.A. Changes in strawberry anthocyanins and other polyphenols in response to carbon dioxide treatments. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v. 45, p. 1662-1667, 1997.
- GIMÉNEZ G.; ANDRIOLO J.; GODOI R. Cultivo sem solo do morangueiro. **Ciência Rural**, v. 38, n. 1, p. 273-279. 2008.
- GOULA, A. M.; ADAMOPOLUS, K. G. Rheological Models of Kiwifruit Juice for Processing Applications. **J Food Process Technol**, v. 2, p. 1-7, 2011.
- GROYNE, J.; LOGNAY, G.; MARLIER, M. Accumulation of glycosidically bound compounds in *Fragaria ananassa* cv. Elsanta fruits at various developmental stages. **Biotechnology, Agronomy, Society and Environment**, v. 3, p. 5–9, 1999.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. **Current protocols in food analytical chemistry**, 2001.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. Free Radicals in Biology and Medicine, 3<sup>rd</sup> ed, Oxford University Press: New York, 1999.
- HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**, v. 55, n. 6, p. 481-504, 2000.
- HARBORNE, J.B.; GRAYER, R.J., The anthocyanins. In: The flavonoids: advances in research since 1980. **Chapman & Hall, London**, 1988, p. 1-20.
- HE, J.; GIUSTI, M. M. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 163-87, 2010.
- HERNÁNDEZ, E. et al. Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, n. 3, p. 348-355, 2009.
- HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J.M.; IBARZ, A. Freeze concentration of must in a pilot plant falling film

cryoconcentrator. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.11, p.130-136, 2010.

HERRMANN, K. The aroma of fruits. Part III: Strawberry . *Erwerbs – Obstbau*, v. 33, p.111 – 6, 1991.

HIGUERA, L. J. C. **Efecto de la Crioconcentración en Película Descendente Sobre los Componentes Bioactivos del Extracto Acuoso de Café**. 2013. 102f. Dissertação (Mestrado em Design e Gestão de Processos) – Programa de Pós-graduação em Design e Gestão de Processos, ULS, Bogotá, Colombia.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 71, part C, p. 139-179, 1993.

HOLLMAN, P. C. H. Evidence for health benefits of plants phenols: local or systemic effects? **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Washington, v. 81, p. 842-852, 2001.

HOU, D. X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins. **Curr Mol Med**, v. 3, n. 2, p.149–159. 2003.

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

HUNTERLAB. **Applications note: CIE L\*a\*b\* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, p. 1-4, 1996.

HUTCHINGS, J.B. **Food color and appearance**. 2nd ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999.

IBANEZ, E.; LOPEZ – SEBASTIAN, S.; RAMOS, E.; TABERA, J.; REGLERO, G. Analysis of volatile fruit components by headspace solid - phase microextraction. **Food Chem**, v. 63, p. 281–286, 1998.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Operaciones unitarias em la ingeniería de alimentos**. Pennsylvania: Technomic Publishing Companing, p. 85-204, 1996.

IGNAT, I., VOLF, I., POPA, V.I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chem**. 126, 1821–1835, 2011.

JUNIOR, C. R.; ANTUNES, L. E. C.; ALDRIGHI, M.; VIGNOLO, G. Panorama do cultivo de morangos no Brasil. *Revista Campo & Negócios*, p. 58-59, 2014.

KAUR, S.; DAS, M. Functional foods: An overview. *Food Science and Biotechnology*, v. 20, n. 4, p. 861-875, 2011.

KELEBEK, H.; SELLI, S. Characterization of Phenolic Compounds in Strawberry Fruits by Rp-Hplc-Dad and Investigation of Their Antioxidant Capacity. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 34, n. 20, p. 2495-2504, 2011.

KONCZAK, I.; ZHANG, W. Anthocyanins-more than nature's colours. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 5, n. 2004, p. 239-240, 2004.

KONG, J. M.; CHIA, L. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 64, n. 5, p. 923-933, 2003.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, p.726-732, 2005.

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. **Sensory evolution of food**. Maryland: Aspen Publishers, 1999.

LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. **Journal AOAC International**, v. 88, n. 5, p. 1269-1278, 2005.

LEÓN K.; MERY D.; PEDRESCHI F.; LEÓN J. Color measurement in L\*a\*b\* units from RGB digital images. **Food Research International**, v. 39, p.1084-1091, 2006.

LI, W.; HYDAMAKA, A. W.; LOWRY, L.; BETA, T. Comparison of antioxidant capacity and phenolic compounds of berries, chokecherry and seabuckthorn. **Central European Journal of Biology**, v. 4, n. 4, p. 499-506, 2009.

LIMA, M. S. **Caracterização Química De Sucos Produzidos Em Escala Industrial com Novas Variedades Brasileiras de Uva Cultivadas no Nordeste do Brasil**. 2014. 155f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação Engenharia de Alimentos, UFSC, Florianópolis, SC.

MACDOUGALL D.B. **Colour in Food Improving Quality**. Woodhead Publishing Limited. 2002. 12p.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interferência Ltda, p. 3-109, 2002.

MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food Colors**. New York: Academic Press, 1982.

MARTINEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRAN, S. Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. **Food Science And Technology International**, v. 20, n. 7, p.511-526, 2013.

MASSON, L.M.P.; ROSENTHAL, A.; CALADO, V.M.A.; DELIZA, R.; TASHIMA, L. Effect of ultra-high pressure homogenization on viscosity and shear stress of fermented dairy beverage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 495-501, 2011.



MELO, G. W.; ANTUNES, L. E. C.; BOTTON, M.; SATO, M. E.; FERLA, N. J.; SOUZA, R. T.; SANHUEZA, R. M. V. **Boas práticas na cultura do morangueiro**. Porto Alegre: Sebrae/RS, 2007. 32 p. (Série Agronegócios). Disponível em:

<[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/cartilha\\_morango\\_10\\_dez\\_000gkimgh9b02wx5ok0wj9yqub8wh0p1.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/cartilha_morango_10_dez_000gkimgh9b02wx5ok0wj9yqub8wh0p1.pdf)>. Acessado em 10 de outubro 2015.

MEYERS, K. J. et al. Antioxidant and antiproliferative activities of strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 6887-6892, 2003.

MILLER, N. J.; RICE-EVANS, C. A.; DAVIES, M. J.; GOPINATHAN, V.; MILNER, A. A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring antioxidant status in premature neonates. **Clinical Science**, London, v. 84, n. 4, p. 407-412, 1993.

MORENO, F.L.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; RUIZ, Y. Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 120, p. 158-166, 2014a.

MORENO, F.L.; HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; ROBLES, C.M.; RUIZ, Y. A process to concentrate coffee extract by the integration of falling film and block freeze-concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 88-95, 2014b.

MORENO, F.L.; ROBLES, C.M.; SARMIENTO, Z.; RUIZ, Y.; PARDO, J. M. Effect of separation and thawing mode on blockfreeze-concentration of coffee brews. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 396-402, 2013.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.

NARDINI, GIULIANA S.; MERIB, J. O.; DIAS, A. N.; DUTRA, J. N. B.; SILVEIRA, C. D. S.; BUDZIAK, D.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Determination of volatile profile of citrus fruit by HS-SPME/GC-MS with oxidized NiTi fibers using two temperatures in the same extraction procedure. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 128-133, 2013.

NUNES, G. L.; BOAVENTURA, B. C. B.; PINTO, S. S.; VERRUCK, S.; MURAKAMI, F. S.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. M. C. Microencapsulation of freeze concentrated Ilex paraguariensis extract by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 151, p. 60-68, 2015.

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

PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 1, p. 3-11, 2010.

PEREIRA, D. M.; VALENTÃO, P.; PEREIRA, J. A.; ANDRADE, P. B. Phenolics: From Chemistry to Biology. **Molecules**, v. 14, n. 6, p. 2202-2211, 2009.

PÉREZ, A. G.; SANZ, C. Strawberry Flavor. In Y. E. HUI (Ed.), *Handbook of fruit and vegetable flavors*. Hoboken, NJ: Jon Wiley & Sons, Inc, p. 431-449, 2010.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, p. 791-800, 2006.

PINTO, M. S.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). **Food Chemistry**, v. 107, p. 1629-1635, 2008.

PRUDÊNCIO, A. P. A.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. M. C.; MURAKAMI, A. N. N.; MARASCHIN, M.; PETRUS, J. C. C. Phenolic composition and antioxidant activity of the aqueous extract of bark from residues from mate tree (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) bark harvesting concentrated by nanofiltration. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 399–405, 2012.

QUEIROZ, A.J.M; BEZERRA, J.R.M.V; GASPARETTO, C.A. Influência dos sólidos insolúveis no comportamento reológico do suco de manga. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 1, n. 1, p. 27-32, 1999.

RADIN, B.; LISBOA, B. B.; WITTER, S.; BARNI, V.; REISSER JÚNIOR, C.; MATZENAUER, R.; FERMINO, M. H. Performance of four strawberry cultivars in two ecoclimatic regions of Rio Grande do Sul State, Brazil. **Horticultura Brasileira**, v. 29, n. 3, p. 287-291, 2011.

RAO, M. A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, Cap.5, p. 1-47, 1986.

RAO, M. A.; TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 123-132, 1999.

RAO, A. M. **Rheology of fluid and semisolid fluids: principles and applications**, 1. ed. Maryland: An Aspen Publication, 1999. 433 p.

RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; IBARZ, A. Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 577- 585, 2007.

RE, L.; MAURER, B.; OHLOFF, G. An easy procedure for the synthesis of 4 - hydroxy - 2,5 - dimethyl - 3(2H) - furanone (furanol), a flavor component of pineapple and strawberry. **Helv Chim Acta**, v. 56, p. 1882 – 94, 1973.

REIN, M. J.; HEINONEN, M. Stability and enhancement of berry juice color. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 3106-3114, 2004.

REZZADORI, K. **Pasteurização térmica e com membranas do caldo de cana adicionado de suco de maracujá**. 2010. 161f. Dissertação (Mestrado e Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, Florianópolis, SC.

ROGINSKI, V.; LISSI, E.A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, Kidlington, v. 92, n. 2, p. 235-254, 2005.

RUBINSKIENE, M.; VISKELIS, P.; JASUTIENE, I.; VISKELIENE, R.; BOBINAS, C. Impact of various factors on the composition and stability of black currant anthocyanins. **Food Research International**, v. 38, n. 8-9, p. 867-871, 2005.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMENEZ, J. P.; CALIXTO, F. D. S. Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Comunicado Técnico Embrapa**, v. 127, p. 1-4, 2007a.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMENEZ, J. P.; CALIXTO, F. D. S. Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. **Comunicado Técnico Embrapa**, v. 128, p. 1-4, 2007b.

SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.M.; RAVENTÓS, M. Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: Process and characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 103, p. 147–155, 2011a.

SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.M.; RAVENTÓS, M. Review: freeze concentration technology applied to dairy products. **Food Science and Technology International**, v. 17, p. 5-13, 2011b.

SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.M.; RAVENTÓS, M. Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: process and characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 103, p. 147-155, 2011c.

SÁNCHEZ, J.; RUIZ, Y.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J.M.; HERNÁNDEZ, E. Progressive freeze concentration of orange juice in a pilot plant falling film. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 644-651, 2010.

SANHUEZA, R.; HOFFMANN, A.; ANTUNES, L.; FREIRE, J. D. M. Sistema de produção de morango para mesa na região da serra gaúcha e encosta superior do Nordeste. **Sistemas de produção**, 6, 2005.

SANTOS, A.M. dos. Melhoramento genético do morangueiro. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.2 7, n. 198, p. 24-29, 1999.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Artliber, 2006. 237p.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S.S.H. Food processing engineering: theory and laboratory experiments. **United States of America: Wiley-Interscience**, 348 p., 2000.

SHEN, S; SHA, Y; DENG, C; FU, D; CHEN, J; ZUANG, X. Comparison of solid-phase microextraction, supercritical fluid extraction, steam distillation and solvent extraction techniques for analysis of volatile constituents in fructus amomi. **Journal of AOAC international**, v. 88, n. 2, p. 418-423, 2005.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144–158, 1965.

SILVA, F. C. da. **Reologia do suco de acerola: efeito da concentração e da temperatura**. 2000. 110 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

SONG, J.; FORNEY, C.F. Flavour volatile production and regulation in fruit. **Can. J. Plant Sci**, v. 88, p. 537–550, 2008.

STRATIL, P.; KLEJDUS, B.; KUBAN, V. Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables evaluation of spectrophotometric methods. **Journal of**

**Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 3, p. 607-616, 2006.

SUI, X.; BARY, S.; ZHOU, W. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. **Food Chemistry**, v. 192, p. 516–524. 2016.

SUI, X.; ZHOU, W. Monte Carlo modelling of non-isothermal degradation of two cyanidin-based anthocyanins in aqueous system at high temperatures and its impact on antioxidant capacities. **Food Chemistry**, v. 148, p. 342–350. 2014.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TOMAS-BARBERAN, F. A.; FERRERES, F.; GIL, M. I. Antioxidant phenolic metabolites from fruit and vegetables and changes during postharvest storage and processing. **In: A. Rahman (Ed.) Bioactive natural products (Part D)** (pp. 739– 795), 2000.

TOMEI, R. R.; SALVADOR, M. J. Metodologias analíticas atuais para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2007, ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS GRADUAÇÃO, 7., 2007. Vale do Paraíba. *Anais...* 2007, p. 1963-1967.

UBEDA, C.; CALLEJÓN, R. M.; TRONCOSO, A. M.; ROJAS, J. M.; PEÑA, F.; MORALES, M. L. Characterization of odour active compounds in strawberry vinegars. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 27, p. 313–321. 2012.

UBEDA, C.; CALLEJÓN, R. M.; TRONCOSO, A. M.; MORALES, M. L.; GARCIA-PARRILLA, M. C. Influence of the production process of strawberry industrial purees on free and glycosidically bound aroma compounds. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 26, p.381-388, 2014.

VALENZUELA, A.; NIETO, S.; CASSELS, B. K.; SPEISKY, H. Inhibitory effect of boldine on fish oil oxidation. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 12, n. 12, 1991.

- VALLS, J.; MILLAN, S.; MARTI, M. P.; BORRAS, E.; AROLA, L. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 43, p. 7143-72, 2009.
- VAN BOEKEL, M.; FOGLIANO, V.; PELLEGRINI, N.; STANTON, C.; SCHOLZ, G.; LALLJIE, S.; SOMOZA, V.; KNORR, D.; JASTI, P. R.; EISENBRAND, G. A review on the beneficial aspects of food processing. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 54, n. 9, p. 1215–1247. 2010.
- VANDRESEN, S.; QUADRI, M.G.N.; SOUZA, J. A. R. DE., HOTZA, D. Temperature effect on the rheological behavior of carrot juices. **Journal of Food Engineering**, v.92, p.269–274, 2009.
- WAGNER, G. J. Cellular and Subcellular Location in Plant Metabolism. In: creasy I, hrazdina g. Editors. Recent advances in Phytochemistry. **New York: Plenum Press**, p. 1-45, 1982.
- WILLCOX, J. K.; CATIGNANI, G. L.; LAZARUS, S. G. Tomato and cardiovascular health. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 43, p. 1–18. 2003.
- YANG, Z. D.; HAN, Y. B.; GU, Z. X., FAN, G. J.; CHEN, Z. G. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 3, p. 341–347. 2008.
- YEE, P.L.; WAKISAKA, M.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M.A. Effects of single food components on freeze concentration by freezing and thawing technique. **Japan Journal of Food Engineering**, v. 4, p. 77-83, 2003.
- YILDIZ, Ö.; EYDURAN, S. P. Functional components of berry fruits and their usage in food technologies. **African Journal of Agricultural Research**, v. 4, n. 5, p. 422-426, 2009.
- YOKOZAWA, T.; CHEN, C. P.; DONG, E.; TANAKA, T.; NONAKA, G. I.; NISHIOKA, I. **Biochem. Pharmacol**, v. 56, p. 213, 1998.
- ZUANAZZI, J. A. S.; MONTANHA, J. A. Flavonóides. In: SIMÕES, C. O. (Ed.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6 ed. Florianópolis: Editor da UFSC, 2010. cap. 23, p.577-614.

**ANEXO A** – Compostos orgânicos voláteis para suco *in natura*, suco permeado e suco retido de todas as etapas da crioc concentração, respectivamente.

Tabela 14- Compostos orgânicos voláteis do suco *in natura* e etapas da crioc concentração.

Compostos	SI	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4	
<b>Ésteres</b>										
2-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Hexyl acetate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Ethyl Butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
Hexyl propanoate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	
Methyl octanoate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	
Benzyl acetate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Butanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-	Sim	Sim	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Ethyl octanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	-	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	Sim	-	
Hexyl 2-methylbutyrate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	
Acetic acid, bornyl ester	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	-	
Octyl butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
Octyl 2-methylbutanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
Ethyl 3-methylbutanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
Nonyl 2-methylbutanoate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	
Decyl butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	Sim	
Decyl 2-methylbutanoate	Sim	-	-	-	-	Sim	-	-	-	
Isovaleric acid, decyl ester	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	









(Z)- $\alpha$ -Farnesene	-	Sim	-	-	-	-	-	-	-	
Menthol	-	Sim	-	Sim	Sim	-	Sim	Sim	-	
$\beta$ -Thujene	-	Sim	-	Sim	Sim	-	Sim	-	-	
dl-Menthol	-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	Sim	
$\beta$ - phellandrene	-	-	Sim	Sim	-	-	-	Sim	-	
Citral	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	
$\beta$ - farnesene	-	-	Sim	-	-	-	-	-	-	
$\beta$ - curcumene	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
$\alpha$ -Cedrene	-	-	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	-	
3-Carene	-	-	-	-	Sim	-	-	-	Sim	
$\beta$ - myrcene	-	-	-	-	-	Sim	-	-	Sim	
$\beta$ - pinene	-	-	-	-	Sim	-	-	Sim	Sim	
$\beta$ -Caryophyllene	Sim	-	-	-	-	Sim	-	-	-	
$\alpha$ -Selinene	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	
$\gamma$ - terpinene	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Dihydrocurcumene	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	-	Sim	
Nerol	-	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-	
<b>Aldeido</b>										
Decanal	Sim	-	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	
Nonanal	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
Lilial	-	-	-	-	-	-	Sim	Sim	Sim	
Dodecanal	-	-	-	-	-	Sim	Sim	-	-	
2-Undecenal	-	-	-	-	-	Sim	-	-	-	
<b>Aromaticos</b>										

Aromatic curcumene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<b>Lactonas</b>										
$\gamma$ -Undecalactone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
$\gamma$ -Nonalactone	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-
$\gamma$ -Decalactone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<b>Cetonas</b>										
Z-Geranylacetone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
2-Heptanone	-	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	-
2-Pentanone	-	-	-	Sim	-	-	-	-	-	-
2-Nonanone	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	-

- Para compostos não identificados na etapa; SI, suco *in natura*; C, concentrado; G gelo.

Tabela 15 - Compostos orgânicos voláteis do suco permeado e etapas da crioconcentração.

Compostos	SP	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4
<b>Esteres</b>									
Ethyl Acetate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenethyl acetate	Sim	-	Sim	-	-	-	-	-	-
Ethyl Butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-
Butyl acetate	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-
Isopentyl acetate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl acetate	Sim	Sim	-	-	-	-	-	Sim	Sim
2-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	Sim
Methyl octanoate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzyl acetate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim

Hexyl butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Butanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-	-	-
Ethyl octanoate	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl hexanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Octyl butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Decyl acetate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Octyl 2-methylbutanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Ethyl 3-methylbutanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Decyl 2-methylbutanoate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Isovaleric acid, decyl ester	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutyl phthalate	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	Sim
Butyric acid, tridecyl ester	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
Methyl cinnamate	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
Decyl butanoate	-	-	-	-	Sim	-	-	-	-
<b>Aldeídos</b>									
2-Octenal, (E)-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-
2-Nonenal, (E)-	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim
Hexanal	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
2-Hexenal, (E)-	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Benzaldehyde	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim
Nonanal	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim
2,4-Decadienal, (E,E)-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Decadienal	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylbenzaldehyde	-	-	-	-	Sim	Sim	-	Sim	Sim

Lilial	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Decanal	-	-	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-
2,4-Hexadienal, (E,E)-	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-
Hexylcinnamaldehyde	-	-	-	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim
<b>Hidrocarbonetos</b>										
p-Xylene	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	-	-
1,6-Dimethyl-4-Isopropyl Naphthalene	Sim	-	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-
trans-.beta.-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	Sim
.beta.-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim
1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-
2Allo-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	Sim
$\alpha$ - Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-
Naphthalene	Sim	-	-	-	-	Sim	-	-	-	-
1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,6-Trimethylnaphthalene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	Sim
<b>Álcool</b>										
(Z)-2-Hexenol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim
1-Hexanol	Sim	-	-	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
2-Ethylhexanol	Sim	-	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
1-Octanol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-
1-Nonanol	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim	Sim	Sim
$\alpha$ -Terpineol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim
1-Dodecanol	Sim	-	Sim	-	-	Sim	-	-	-	-
1-Decanol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	Sim

	E - 2 - hexenol	-	-	-	-	-	-	Sim	-	-
	Methyl Eugenol	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
	Benzyl alcohol	-	-	-	Sim	-	-	-	Sim	Sim
<b>Ácidos</b>										
	Octanoic acid	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	-
	Hexanoic acid	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-	Sim	Sim
	Tetradecanoic acid	-	-	-	-	Sim	-	-	-	Sim
<b>Terpenos</b>										
	$\beta$ - phellandrene	Sim	-	Sim	-	-	-	Sim	-	-
	(Z)-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim
	$\gamma$ - terpinene	Sim	-	Sim	Sim	-	-	-	Sim	Sim
	$\beta$ - curcumene	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
	Z-.alpha.-Bisabolene	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	Sim	-
	D-Limonene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	$\alpha$ -Cedrene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
	Z - $\beta$ - Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
	$\alpha$ -Muurolene	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-
	$\beta$ -Sesquiphellandrene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
	E-Nerolidol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim
	$\beta$ - myrcene	-	-	-	-	-	Sim	-	Sim	Sim
	$\beta$ -Damascenone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
	$\alpha$ - humulene	-	-	-	-	Sim	-	-	Sim	-
	$\beta$ - pinene	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim



$\beta$ - Bisabolene	-	Sim	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
(E)- $\beta$ -Farnesene	-	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-	Sim	
3-Carene	-	Sim	-	Sim	-	-	-	-	-	
$\beta$ -Thujene	-	Sim	-	-	Sim	-	-	-	Sim	
Dihydrocurcumene	-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	
Menthol	-	-	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
<b>Aromaticos</b>										
Aromatic curcumene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
Cinnamyl acetate	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
<b>Lactonas</b>										
$\gamma$ -Decalactone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
$\gamma$ -Nonalactone	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
<b>Cetonas</b>										
2-Heptanone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	
Z-Geranylacetone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	

- Para compostos não identificados na etapa; SP, suco permeado; C, concentrado; G gelo.

Tabela 16- Compostos orgânicos voláteis do suco retido e etapas da crioconcentração.

Compostos	SR	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4	
<b>Esteres</b>										
Ethyl Acetate	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	
Phenethyl acetate	Sim	-	Sim	-	-	-	-	-	-	
Ethyl Butanoate	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	
Butyl acetate	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-	



Benzaldehyde	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim
Nonanal	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim
2,4-Decadienal, (E,E)-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Decadienal	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylbenzaldehyde	-	-	-	-	Sim	Sim	-	Sim	Sim
Lilial	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Decanal	-	-	-	-	-	Sim	Sim	-	-
2,4-Hexadienal, (E,E)-	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Hexylcinnamaldehyde	-	-	-	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim
<b>Hidrocarbonetos</b>									
P-Xylene	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	-
1,6-Dimethyl-4-Isopropyl Naphthalene	Sim	-	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Trans-.beta.-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
.beta.-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim
1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	-
2Allo-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
A - Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Naphthalene	Sim	-	-	-	-	Sim	-	-	-
1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,6-Trimethylnaphthalene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
<b>Álcool</b>									
(Z)-2-Hexenol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim
1-Hexanol	Sim	-	-	Sim	-	Sim	Sim	Sim	Sim
2-Ethylhexanol	Sim	-	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim

	1-Octanol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
	1-Nonanol	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim	Sim
	A-Terpineol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	Sim	Sim	Sim
	1-Dodecanol	Sim	-	Sim	-	-	Sim	-	-	-
	1-Decanol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
	E - 2 - hexenol	-	-	-	-	-	-	Sim	-	-
	Methyl Eugenol	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
	Benzyl alcohol	-	-	-	Sim	-	-	-	Sim	Sim
<b>Ácidos</b>										
	Octanoic acid	Sim	Sim	Sim	-	Sim	-	-	-	-
	Hexanoic acid	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-	Sim	Sim
	Tetradecanoic acid	-	-	-	-	Sim	-	-	-	Sim
<b>Terpenos</b>										
	B - phellandrene	Sim	-	Sim	-	-	-	Sim	-	-
	(Z)-Ocimene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim
	$\gamma$ - terpinene	Sim	-	Sim	Sim	-	-	-	Sim	Sim
	B - curcumene	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-
	Z-.alpha.-Bisabolene	Sim	-	-	Sim	Sim	-	-	Sim	-
	D-Limonene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	A-Cedrene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
	Z - $\beta$ - Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim
	. A-Muurolene	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-
	B-Sesquiphellandrene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-

E-Nerolidol	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	
B - myrcene	-	-	-	-	-	Sim	-	Sim	Sim	
B-Damascenone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
A - humulene	-	-	-	-	Sim	-	-	Sim	-	
B - pinene	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
B - Bisabolene	-	Sim	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
(E)- $\beta$ -Farnesene	-	Sim	Sim	-	-	Sim	-	-	Sim	
3-Carene	-	Sim	-	Sim	-	-	-	-	-	
B-Thujene	-	Sim	-	-	Sim	-	-	-	Sim	
Dihydrocurcumene	-	Sim	Sim	-	-	-	-	-	-	
Menthol	-	-	-	-	-	Sim	Sim	Sim	Sim	
<b>Aromaticos</b>										
Aromatic curcumene	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
Cinnamyl acetate	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
<b>Lactonas</b>										
$\gamma$ -Decalactone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
$\gamma$ -Nonalactone	-	-	-	Sim	Sim	-	-	-	-	
<b>Cetonas</b>										
2-Heptanone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	
Z-Geranylacetone	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	

- Para compostos não identificados na etapa; SR, suco retido; C, concentrado; G gelo.