

## Área: Tecnologia de Alimentos

# AVALIAÇÃO DE COR E COMPOSTOS BIOATIVOS DO RESÍDUO E DOCES EM MASSA DE MIRTILO

**Vanessa Rodrigues Duarte de Souza\*, Jarine Amaral do Evangelho, Júlia Borin Fioravante, Claire Tondo Vendruscolo, Patrícia Diaz Oliveira, Rosane da Silva Rodrigues, Angelita da Silveira Moreira**

*Laboratório de Biopolímeros, CDTec, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS*

*\*E-mail: vanessatrak@yahoo.com.br*

**RESUMO** – O mirtilo é uma das frutas mais ricas em antioxidantes já estudadas. Os resíduos do processamento de frutas que apresentam elevada concentração de compostos bioativos são apontados como fontes promissoras de antioxidantes naturais, podendo ser utilizados como ingredientes na formulação de outros alimentos industrializados. Objetivou-se com este trabalho a valorização de resíduo de despulpamento de mirtilo através da elaboração de diferentes formulações de doce em massa (50%, 55% e 60% de resíduo), avaliados quanto à cor e compostos bioativos. Verificou-se coloração escura e elevada conservação de fenóis totais nos doces em massa. O produto elaborado com 60% de resíduo apresentou maiores valores de compostos bioativos. Portanto, os doces elaborados com o resíduo de despulpamento de mirtilo são opções de novos produtos alimentícios ricos em antioxidantes que podem ser consumidos através da dieta.

**Palavras-chave:** Resíduo de mirtilo. Doce em massa. Compostos bioativos.

## 1 INTRODUÇÃO

O mirtilo ou *blueberry* é uma das frutas mais ricas em antioxidantes já estudadas, possui um conteúdo elevado de polifenóis, tanto na casca quanto na polpa (FACHINELO, 2008). É rico em polifenólicos como as antocianinas, pigmentos que, além de conferir a cor característica ao fruto, atuam como antioxidantes celulares (PERTUZATTI, 2009) aos quais se atribuem propriedades preventivas de doenças crônico-degenerativas (SINELLI et al., 2008). Devido à instabilidade das antocianinas, alguns aspectos devem ser cuidados quando a fruta é destinada ao processamento, como variação da temperatura, pH, presença de luz e oxigênio (KUCK, 2012).

Os resíduos do processamento de frutas que apresentam elevada concentração de compostos bioativos são apontados como fontes promissoras de antioxidantes naturais, podendo ser utilizados como ingredientes na formulação de outros alimentos industrializados; associado a isto, o reaproveitamento desses resíduos também contribui para a diminuição da contaminação do meio ambiente, resultando em benefícios à sociedade (ZARDO,

2014). Dependendo do processo de obtenção do suco do mirtilo, seu resíduo apresenta características que o tornam um candidato potencial à utilização como matéria-prima para outros produtos.

A legislação brasileira atual é pouco específica para doces em massa. Assim, mesmo revogada, a legislação anterior (resolução Normativa nº 9 da CNNPA, de 1978) é útil no sentido de dar melhor esclarecimento sobre esses produtos. A mesma definia doce em massa como o produto resultante do processamento térmico adequado das partes comestíveis desintegradas de vegetais (frutas, tubérculos e outras partes comestíveis reconhecidamente apropriadas para elaboração de doce em massa) com açúcares, com ou sem adição de água, agentes geleificantes, ajustadores de pH e outros ingredientes e aditivos permitidos; o produto deve ter cor normal característica do produto, aspecto gelatinoso e sólido permitindo o corte.

Objetivou-se a valorização de resíduo de despulpamento de mirtilo através da elaboração de doce em massa, avaliando-se, comparativamente, cor e os compostos bioativos, fenóis e antocianinas totais no resíduo e nos produtos finais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

Resíduo de mirtilo (casca, sementes, parte fibrosa) resultante do despulpamento de frutos proveniente de pomar comercial localizado na cidade de Morro Redondo – RS (latitude 31 ° 46' 19" e longitude 52 ° 20' 33"), formando uma blenda de três cultivares (Powerblue, Clímax e Bluegen), safra 2013, previamente desintegrados e tratados termicamente a 95 °C durante 5 minutos, e adicionados de ácido cítrico (0,08 %m/m) e xantana pruni (0,1 %m/m) (FIORAVANTE, 2014). O resíduo foi armazenado sob congelamento por um ano. Açúcar cristal (União®), pectina cítrica de alto teor de metoxilação, 100 ° SAG (Farmaquímica®) e ácido cítrico pa (Synth®).

### 2.2 Elaboração dos doces em massa

As variáveis independentes foram a quantidade de resíduo (50, 55 e 60%) em relação ao açúcar (50, 45 e 40%), respectivamente. Manteve-se constante o teor de 2,8% de pectina cítrica e 0,7% de ácido cítrico. Utilizou-se quantidades suficientes para o preparo de aproximadamente 300 g de produto. Para obtenção dos doces, o resíduo foi homogeneizado em Mixer (Philips Walita® RI1341) com adição de 20% de água, colocado em recipiente de aço inoxidável e aquecido. Após a primeira fervura, adicionou-se a totalidade da sacarose, em função da pequena quantidade; após a segunda fervura juntou-se a pectina previamente misturada com 10 partes de sacarose e realizou-se a cocção até o ponto final, 80 °Brix, verificado em refratômetro manual (Instrutherm® RT-82). Finalizado o aquecimento, adicionou-se o ácido cítrico dissolvido em água (qsp). Os doces processados foram acondicionados, ainda quentes, em caixas de madeira forradas com papel celofane.

### 2.3 Análises de pH, cor e compostos bioativos

Determinou-se o potencial hidrogeniônico (pH) à temperatura de 20 °C através de método eletrométrico em potenciômetro marca Hanna® HI 2221 (AOAC, 2005). Analisou-se a cor em colorímetro (Minolta® CR-300), utilizando fonte de luz em espaço de cor L\*a\*b\* do sistema CIE L\*a\*b\*, proposto por

Commission Internationale de l'Eclairage, onde:  $L^*$  indica luminosidade (0=preto e 100=branco);  $a^*$  e  $b^*$  representam as coordenadas de cromaticidade ( $+a^*$ =vermelho e  $-a^*$ =verde;  $+b^*$ =amarelo e  $-b^*$ =azul), em triplicata, obtendo-se diretamente as coordenadas do espaço CIE  $L^*a^*b^*$ , (CIE), que permitem medir a intensidade de absorção na região visível. O ângulo Hue, que representa a tonalidade da cor ( $0^\circ$ =vermelho,  $90^\circ$ =amarelo,  $180^\circ$ =verde,  $360^\circ$ =azul), foi calculado a partir das coordenadas de cromaticidade pela fórmula:  $[\arcsin(b^*/a^*)]$ . Para a análise de fenóis e antocianinas totais realizou-se extração conforme Giust e Wrolstad (2001), com adaptações, usando como solução extratora metanol acidificado (HCl 1N, pH 1,0). Determinou-se compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu medindo-se a absorbância a 760nm em espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi® V – 1800) (SINGLETON E ROSSI, 1965). As antocianinas totais foram determinadas por pH diferencial e quantificadas segundo Giusti e Wrolstad (2001).

## 2.4 Análise estatística

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de cor estão apresentados na tabela 1. Os valores de cor L foram menores que 27, indicando pouca luminosidade e, conseqüentemente, cor mais escura, devido ao tipo de pigmento antociânico presente. Os doces em massa, entretanto, principalmente devido à diluição causada pela adição do açúcar, tiveram valores de L levemente superiores. O parâmetro de cor  $a^*$  do resíduo foi maior que dos doces em massa; estes, entre si, tiveram valores semelhantes, com reduzida saturação do vermelho em relação ao resíduo. A adição de ácido não parece ter sido suficiente para compensar a diluição causada pela adição de água e de açúcar. O parâmetro de cor  $b^*$  manteve-se praticamente estável, em valores que indicam baixa saturação de cor. Embora o mirtilo se caracterize pela cor azulada da sua epiderme, a desintegração de seus tecidos ocasiona a mudança de coloração. As antocianinas, em pH mais elevado tendem aos tons azuis e, nessa condição, são menos estáveis, degradando-se e originando pigmentos amarronzados. Em pH mais reduzidos as cores tendem ao vermelho e estas substâncias tornam-se mais estáveis (KUCK, 2012). Portanto, a acidificação é positiva sob o aspecto de manutenção do potencial nutracêutico e de cores mais atrativas (SOUZA et al., 2013). Com relação aos valores do ângulo Hue, pode-se observar que tanto o resíduo quanto os doces em massa de mirtilo, obtiveram valores próximos ao azul ( $h^\circ=360$ ), resultados semelhantes foram encontrados em cascas de mirtilo de diferentes cultivares, que variaram de  $309,97-321,53^\circ$  (PERTUZATTI, 2009). A baixa saturação de cores verificada indica que os produtos carecem de uma coloração atrativa e desejável. A cor é um atributo importante para o consumidor. É comum observar-se esta característica em doces em massa produzidos a partir de frutas escuras ou que facilmente se oxidam, gerando coloração escura e um tanto indefinida. Em geleia de mirtilo, Souza et al. (2013) encontraram valores de  $L^*$  (34,28),  $a^*$ (11,09) e  $b^*$  (-7,79) superiores aos doces em massa.

Tabela 1 - Cor e pH do resíduo de mirtilo e doces em massas

Tratamentos	Cor				
	a*	b*	L*	Hue	pH
Resíduo	18,91±0,26 <sup>a</sup>	3,89±0,15 <sup>ab</sup>	14,81±0,18 <sup>d</sup>	348,36±0,46 <sup>a</sup>	3,63±0,075 <sup>a</sup>
DM 50%	6,5±0,39 <sup>c</sup>	3,88±0,18 <sup>a</sup>	22,96±0,53 <sup>b</sup>	329,14±1,47 <sup>c</sup>	3,48±0,05 <sup>b</sup>
DM 55%	6,63±0,18 <sup>c</sup>	4,2b±0,10 <sup>bc</sup>	26,93±0,29 <sup>a</sup>	327,25±0,81 <sup>c</sup>	3,49±0,01 <sup>b</sup>
DM 60%	8,22±0,25 <sup>b</sup>	4,44±0,12 <sup>c</sup>	20,02±0,23 <sup>c</sup>	331,64±0,19 <sup>b</sup>	3,50±0,01 <sup>b</sup>

Médias seguidas por letras iguais em cada coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (5%).

O teor de compostos fenólicos no resíduo de mirtilo encontra-se dentro da média dos valores de resíduos observados na literatura, 6650 mg/100g<sup>-1</sup> (PAES et al., 2014) e 297,20 mg/100g<sup>-1</sup> (GOLDMEYER et al., 2014) (Tabela 2). O resíduo de mirtilo apresentou um teor de antocianinas totais baixo em comparação com dados encontrados na literatura, 175 mg/100g<sup>-1</sup> (PAES et al., 2014) e 57,32 mg/100g<sup>-1</sup> (GOLDMEYER et al., 2014) (Tabela 2).

Tabela 2 - Compostos fenólicos totais e antocianinas totais do resíduo de mirtilo e doces em massas

Tratamentos	Compostos fenólicos totais (mg/100g <sup>-1</sup> )*	Antocianinas totais (mg/100g <sup>-1</sup> )**
RM	461,51 <sup>a</sup>	2,44 <sup>a</sup>
DM 50%	278,1 <sup>c</sup>	1,29 <sup>b</sup>
DM 55%	365,49 <sup>b</sup>	1,42 <sup>ab</sup>
DM 60%	402,63 <sup>b</sup>	1,54 <sup>ab</sup>

Médias seguidas por letras minúsculas iguais em cada coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (5%).

\*Compostos fenólicos expressos em mg de ácido gálico.100g<sup>-1</sup>.

\*\*Antocianinas totais expressas em mg cianidina-3-glicosídeo.100g<sup>-1</sup>.

O mirtilo possui a maior parte dos seus pigmentos concentrados na casca e dessa forma, quando submetido a um tratamento térmico previamente ao despolpamento ocorre inativação de polifenoloxidasas e migração dos pigmentos da casca para o núcleo do fruto (BRAMBILLA et al., 2011), reduzindo os pigmentos na casca, mas favorecendo a conservação dos mesmos (SKREDE, 1996). O resíduo utilizado neste trabalho apresentou um teor de pigmentos antociânicos reduzidos, provavelmente devido ao longo período de congelamento na forma desintegrada e com reduzida acidez, com um valor de pH de 3,63, fatores que não

favoreceram a preservação das antocianinas. A variação de pH exerce influência não apenas na cor das antocianinas, mas também na sua estabilidade (MARKAKIS, 1982). Embora os doces em massa produzidos com frutas ácidas sejam produtos com pH ácido, o que contribui para a estabilidade das antocianinas, deve-se salientar o fato de que a matéria-prima em questão, o resíduo do despulpamento de mirtilo, já possuía reduzido teor de antocianinas totais. Antocianinas em mirtilo processado são especialmente lábeis. Os baixos valores de antocianinas estão em acordo com os baixos valores de saturação cromática verificados para  $a^*$  e  $b^*$ . Por outro lado, tanto o resíduo como os doces produzidos tiveram concentrações significativas de fenóis totais.

Os doces em massa produzidos com a maior quantidade de resíduo (60%) apresentaram, previsivelmente, maiores valores de compostos bioativos, e, além disso, características tecnológicas adequadas para o produto em questão. Esta mesma formulação apresentou 12,76% de redução de compostos fenólicos em comparação ao resíduo, já as antocianinas tiveram redução de 36,89%. Luz et al. (2015) encontraram 395,85 mg/100<sup>-1</sup> de polifenóis em resíduo do suco de mirtilo, extraído por vapor em suqueira. Na elaboração de doce em massa de amora preta (*Rubus spp*), Jacques et al. (2009) encontraram 324,60 mg/100g<sup>-1</sup> de fenóis totais, semelhantemente aos doces em massa de resíduo de mirtilo deste trabalho. Porém, o valor de antocianinas foi superior, 93,1 mg/100g<sup>-1</sup>.

#### 4 CONCLUSÃO

É viável a utilização de resíduo do despulpamento de mirtilo para elaboração de doces em massa, sendo essa uma interessante forma de agregar valor comercial a este sub-produto. Os doces tiveram cor menos intensa que o resíduo, mas maior luminosidade. Embora o prolongado armazenamento tenha, provavelmente, reduzido dramaticamente o teor de antocianinas no resíduo, tanto o mesmo como os doces produzidos tiveram conteúdo de fenóis totais elevado, principalmente a formulação com 60% de resíduo. Assim, os doces elaborados com resíduo de despulpamento de mirtilo são opções de novos produtos alimentícios ricos em antioxidantes que podem ser consumidos através da dieta.

#### 5 REFERÊNCIAS

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 18th ed., AOAC International, Maryland, USA, 2005.

BRAMBILLA, A.; MAFFI, D.; RIZZOLO, A. Study of the influence of berry-blanching on syneresis in blueberry purées. **Procedia Food Science**, v.1, p.1502-1508, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução Normativa nº 9, de 11 de dezembro de 1978. Atualiza a Resolução nº 52/77 da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Brasília; 1978. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7dbc1e80474587f89185d53fbc4c6735/Resolucao\\_9\\_1978.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7dbc1e80474587f89185d53fbc4c6735/Resolucao_9_1978.pdf?MOD=AJPERES)> Acesso em: 30 jan. 2015.

FACHINELLO, J. C. Blueberry. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 285-576, 2008.

- FIORAVANTE, J. B. **Tratamento térmico por adição direta de vapor e de xantana pruni como estratégia para preservação de polifenólicos e atividade antioxidante em polpa e pré-mix de mirtilo.** 2015. 107f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In: WROLSTAD, R. E. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry.** New York: John Wiley & Sons, 2001. unit F1.3, p. 1-13.
- GOLDMEYER, B.; PENNA, N. G.; MELO, A.; ROSA, C. S. Características físico-químicas e propriedades funcionais tecnológicas do bagaço de mirtilo fermentado e suas farinhas. **Revista Brasileira de Fruticultura,** Jaboticabal, v. 36, n. 4, p. 980-987, 2014.
- JACQUES, A. C.; PERTUZATTI, P. B.; BARCIA, M. T.; ZAMBIAZI, R. C. Doce em massa de amora preta (*rubus spp*): análise sensorial e de fitoquímicos. **Alimentos e Nutrição,** Araraquara, v. 20, n. 4, p. 625-631, 2009.
- KUCK, L. S. **Desenvolvimento de polpa de mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade) e preservação de suas antocianinas para aplicação em alimentos.** 2012. 126f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.
- LUZ, S. R.; ALVES, M. I.; FERRAZ, M. C.; BONOW, F.; RODRIGUES, R.; MACHADO, M. R. G. **Compostos bioativos em barra de cereal elaborada com subproduto do processamento de suco de mirtilo.** In: SIMPÓSIO DE SEGURANÇA ALIMENTAR, 5., 2015, Bento Gonçalves, RS. **Anais...**Porto Alegre: UFRGS, 2013.
- MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. In: MARKAKIS, P. (Ed.) **Anthocyanins as foodcolors.** New York: Academic Press, 1982. p. 163-180.
- PAES, J.; DOTTA, R.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residue using supercritical CO<sub>2</sub> and pressurized liquids. **Jornal of Supercritical Fluids.** v. 95, p. 8-16, 2014.
- PERTUZATTI, P. B. **Compostos bioativos em diferentes cultivares de mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade).** 2009. 68f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.
- SINELLI, N.; EGIDIO, V.; CASIRAGHI, E.; SPINARDI, A.; MIGNANI, I. Evaluation of quality and nutraceutical content of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) by near and mid-infrared spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology,** v. 50, n. 2, p. 357-364, 2000.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J.A.JR., Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture,** v.16, p.144-158, 1965.
- SKREDE, G. Fruits. In: JEREMIAH, L. E. **Freezing effects on quality,** New York: Dekker, 1996, 183p.
- SOUZA, V. R. D.; FIORAVANTE, J. B.; SANTOS, J. L.; MOREIRA, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T. **Desenvolvimento de geleia tradicional de mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade).** In: SIMPÓSIO DE ALIMENTOS, 8., 2013, Passo Fundo, RS. **Anais...**Passo Fundo: UPF, 2013.
- ZARDO, I. **Extração e microencapsulação de compostos antociânicos do bagaço de mirtilo (*Vaccinium corymbosum* L.).** 2014. 98 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.