

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS (PPGCTA)**

TENISA KINALSKI

**ESTUDO DO BRANQUEAMENTO E DO MICROENCAPSULAMENTO DO
EXTRATO DE ALHO (*Allium sativum L.*) POR ATOMIZAÇÃO.**

PORTO ALEGRE

2013

TENISA KINALSKI

**ESTUDO DO BRANQUEAMENTO E DO MICROENCAPSULAMENTO DO
EXTRATO DE ALHO (*Allium sativum L.*) POR ATOMIZAÇÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Cacicano Pelayo Zapata Noreña

Porto Alegre

2013

CIP - Catalogação na Publicação

Kinalski, Tenisa

Estudo do branqueamento e do microencapsulamento do extrato de alho (*Allium sativum* L.) por spray drying / Tenisa Kinalski. -- 2013.
160 f.

Orientador: Caciano Pelayo Zapata Noreña.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Alho. 2. Tiosulfinatos. 3. Atividade antioxidante. 4. Cinética de degradação. 5. Atomização. I. Noreña, Caciano Pelayo Zapata, orient. II. Título.

Tenisa Kinalski
(Química Industrial de Alimentos/UNIJUÍ)

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DO BRANQUEAMENTO E DO MICROENCAPSULAMENTO DO
EXTRATO DE ALHO (*Allium sativum L.*) POR ATOMIZAÇÃO.**

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS, Brasil.

Aprovada em:/...../.....

Pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Caciano Zapata Noreña
Orientador – PPGCTA/UFRGS

Homologada em:/...../.....

Por:

Prof. Dr. Adriano Brandelli
Banca – UFRGS

Prof. Carlos Prentice Hernández
Banca – FURG

Profa. Dra. Ligia Damasceno Ferreira Marczak
Banca – UFRGS

Marco Antonio Zachia Ayub
Coordenador do Programa de Pós Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)

Vitor Manfrói
Diretor do Instituto de Ciência e Tecnologia de
Alimentos. ICTA/UFRGS

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela sabedoria, força e tornar todos meus anseios possíveis.

Aos meus pais, Luis e Helenita, por ser minha base educacional, por me ajudar, aconselhar e confiar nas minhas decisões. Ao meu irmão Gabriel, pelo carinho, apoio e incentivo com palavras que ajudavam há melhorar meu dia. A toda minha família, que mesmo de longe me deu muita força para mais uma conquista.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos e a CAPES, pela oportunidade de fazer mestrado. Ao laboratório de Engenharia e Processos em Alimentos, no qual passei boa parte destes dois anos.

Ao professor Caciano, por toda a atenção dispensada e pela oportunidade de absorver um pouco do seu vasto conhecimento.

A Marcela, com a qual iniciei essa jornada, pela amizade, pela confiança, horas de conversa, risadas, conselhos, companheirismo que nos fez seguir adiante.

A Camila, que chegou um pouco depois, mas foi essencial na minha formação, sempre trazendo algo novo, motivando, acalmando, me ajudando nas dificuldades, uma pessoa especial.

A Luiza, Renata e Anahi, amigas e colegas que viveram comigo esse período, obrigado pelas ajudas na bancada, pelas conversas motivadoras, pelas experiências compartilhadas, por tornarem mais leve essa caminhada.

Aos meus colegas e amigos que entenderam a minha ausência e que sempre me motivaram.

Ao Departamento de Engenharia Química, em especial ao professor Eduardo Birnfeld, pela ajuda nas análises cromatográficas.

Ao Departamento de Engenharia de Minas, em especial ao Alberto, que me auxiliou nas análises granulométricas.

Ao Edgar, que sempre manteve os equipamentos em perfeitas condições para que o trabalho pudesse alcançar êxito.

Ao laboratório 218, em especial ao professor Adriano Brandelli pelo empréstimo de equipamentos e reagentes.

A todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um com um pão, e, ao se encontrarem, trocarem os pães, cada um vai embora com um.
Se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um com uma idéia e, ao se encontrarem, trocarem as idéias, cada um vai embora com duas.

Provérbio Chinês

RESUMO

O alho (*Allium sativum* L.) é uma planta herbácea reconhecida pelas suas numerosas propriedades medicinais e culinárias. É conhecido por possuir uma grande variedade de funções biológicas que são atribuídas aos compostos organossulfurados particularmente aos tiosulfinatos (R-S-S(O)-R), que contém na sua constituição enxofre. Entre os carboidratos possui inulina que é classificada como prebiótico e como fibra alimentar solúvel por ser resistente a digestão na parte superior do trato intestinal. Neste trabalho foram estudadas as mudanças de cor no alho, atividade antioxidante e degradação de tiosulfinatos em diferentes condições de branqueamento e a secagem do extrato de alho por *spray drying* usando goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica como encapsulantes. Os bulbilhos do alho foram descascados e cortados em rodela com diâmetros de $15 \pm 2,40$ mm e espessuras de $1 \pm 0,35$ mm. A seguir as amostras passaram pelo processo de branqueamento, que consistiu em colocar as rodela em um cesto dentro de um banho com 2 litros de água previamente aquecido a 80 e 90°C. Quanto ao branqueamento em vapor, as rodela foram distribuídas uniformemente em cestas e colocadas dentro de uma autoclave gerando vapor a 100°C à pressão atmosférica. Foram empregados tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos em todos os casos. Verificou-se o efeito do tempo e temperatura de branqueamento sobre a atividade antioxidante, degradação de tiosulfinatos e os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* , *Chroma* e índice de escurecimento, avaliando-se a cinética de degradação e mudanças de cor. Os resultados indicaram que a atividade antioxidante e a concentração de tiosulfinatos diminuíram com o tempo e temperatura. As constantes de velocidade de reação, para perda de tiosulfinatos e atividade antioxidante, estimadas pelo modelo Gompertz modificado e de conversão fracionada, respectivamente, aumentaram com a temperatura de branqueamento, com energias de ativação de 5,68 e 65,12 kJ/mol, respectivamente. Para a estimativa da cinética de destruição dos parâmetros de cor b^* , *Chroma* e índice de escurecimento foi empregado o modelo de conversão fracionada, onde as constantes de velocidade de reação aumentaram com a temperatura de branqueamento com energias de ativação de 31,42, 32,66 e 36,78 kJ/mol, respectivamente. As coordenadas de cor sofreram modificações significativas com o uso do branqueamento. O parâmetro L^* aumentou com o tempo de branqueamento, tornando as amostras mais claras. Os parâmetros a^* e b^* diminuíram com o tempo de branqueamento para todos os tratamentos, obtendo-se amostras mais esverdeadas e mais azuladas. O índice de escurecimento diminuiu com o aumento do tempo e da temperatura de branqueamento. Os resultados da diferença total de cor (ΔE) indicaram que a maior diferença de cor, em relação à amostra in natura, foi no branqueamento com vapor a 100°C a partir dos 8 minutos. A atividade antioxidante não apresentou diferenças significativas após 6 minutos de branqueamento no vapor, e a partir de 8 minutos na água a 90°C e 80°C e, em relação aos tiosulfinatos após 8 minutos de branqueamento para todas as temperaturas. Através da análise multivariada foi possível verificar que após seis minutos de branqueamento a concentração de tiosulfinatos e atividade antioxidante permaneceram estáveis. No estudo da secagem por atomização, a partir das rodela de alho branqueadas foi obtido um extrato, no qual foi adicionado os agentes encapsulantes goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica, nas concentrações de 5 e 10%, sob constante agitação até completa homogeneização e imediata secagem no *spray dryer* empregando temperatura de entrada de ar de 140 e 160°C; também foi submetido à secagem o extrato sem a adição de agente encapsulante. Ao estudar as amostras em pó sob diferentes condições de secagem constatou-se que as partículas produzidas sem

agente encapsulante apresentaram elevada solubilidade com valores entorno de $99,88 \pm 0,11\%$. Para as amostras encapsuladas com goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica sob diferentes condições de concentração e temperatura os valores de solubilidade foram superiores a $98,52 \pm 0,01$, e a presença de material de parede acarretou na diminuição da higroscopicidade com o aumento da temperatura de secagem. Para os tratamentos contendo encapsulantes, os valores de L^* foram significativamente menores, enquanto para os parâmetros de cor a^* e b^* as amostras resultaram em ligeiramente esverdeadas e amareladas, o índice de escurecimento aumentou significativamente com a temperatura sendo maior nas amostras sem encapsulantes. Também foi observado em relação aos açúcares que com o aumento da temperatura do ar de secagem os teores de inulina diminuíram e glicose e frutose aumentaram devido à degradação das cadeias de inulina através da reação de decomposição térmica, ou termólise. Quanto aos tiosulfatos, a sua concentração inicial no alho in natura foi de $21.18 \pm 0.11 \mu\text{mol/g}$ (m.s.), diminuindo significativamente, após secagem, sendo que as amostras secas sem o uso de goma a 140°C apresentaram as menores perdas de tiosulfatos após secagem e maior estabilidade durante a estocagem, assim como para amostras com o emprego de gomas com 10% de concentração e temperatura de 160°C . As partículas de alho em pó com e sem agente encapsulantes apresentaram diâmetros médios entorno de $10\mu\text{m}$, caracterizando-se como micropartículas de alta solubilidade, mostraram formato esférico, superfície irregular com algumas concavidades, o que é característico de pós produzidos por atomização. Através da análise de componentes principais foi possível observar que amostras contendo goma guar parcialmente hidrolisada ou arábica a 160°C não apresentaram diferença significativa em relação aos parâmetros estudados.

SUMMARY

Garlic (*Allium sativum* L.) is a bulb known for its many medicinal and culinary properties. It has a wide variety of biological functions, which are attributable to its organosulfur compounds, especially the thiosulfinates (R-S-S(O)-R), which contain sulfur. Garlic also contains inulin, classified as a prebiotic carbohydrate and a soluble food fiber because it resists digestion in the upper intestinal tract. This work looks into the color changes in garlic, its anti-oxidant activity and breakdown of thiosulfinates under different bleaching conditions, and drying garlic extract by spray drying using partially hydrolyzed guar gum and gum arabic as encapsulants. Garlic bulbs were peeled and cut into $15 \pm 2,40$ mm slices and $1 \pm 0,35$ mm in thickness. Afterwards, the samples underwent bleaching, which consisted of placing the slices in a basket inside a waterbath with two liters of water previously heated to 80 and 90°C. In vapor bleaching, slices were evenly distributed in baskets and placed in an autoclave, generating vapor at 100°C at atmospheric pressure during 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes for each trial. The effects of bleaching time and temperature on anti-oxidant activity, breakdown of thiosulfinates and L^* , a^* e b^* , Chroma color parameters and darkening rates were analyzed for their breakdown kinetics and color changes. Results showed that anti-oxidant activity and thiosulfinates concentration dropped over time and temperature. Constants in reaction speed, loss of thiosulfinates and anti-oxidant activity, estimated under the modified and fractioned conversion Gompertz model, respectively, increased with bleaching temperature, with activation energy of 5.68 and 65.12 kJ/mol, respectively. The fractioned conversion model was used to estimate the kinetics involved in destroying the b^* , Chroma color parameter and darkening rate. The reaction speed constants increased with higher bleaching temperatures with activation energy of 31.42, 32.66 and 36.78 kJ/mol, respectively. The color coordinates underwent significant changes with bleaching. The L^* parameter increased with bleaching time, turning the samples lighter in color. The a^* and b^* parameters dropped with bleaching time for all the treatments, producing greener and bluer samples. The darkening rate dropped with longer bleaching time and higher temperature. Results for total color difference (ΔE) showed that the biggest color difference compared to the raw sample was in vapor bleaching at 100°C after 8 minutes. There was no significant difference in anti-oxidants after 6 minutes of vapor bleaching time and after 8 minutes in water at 90°C and 80°C, and for the thiosulfinates after 8 minutes of bleaching time for all temperatures. By using a varied analysis, it was found that after 6 minutes of bleaching, the thiosulfinates concentration and anti-oxidant activity remained stable. In the study of drying by atomization, an extract was obtained from the bleached garlic slices, to which the encapsulating agents gum arabic and partially hydrolyzed guar gum were added in 5 and 10% concentrations, under constant mixing until full homogenization and immediate drying in the spray dryer using an air input temperature of 140 and 160°C; the extract also underwent drying without adding an encapsulating agent. When studying the powdered samples under different drying conditions, it was found that the particles produced without an encapsulating agent had high solubility with rates of about $99,88 \pm 0,11\%$. For the samples encapsulated with partially hydrolyzed guar gum and arabic gum under different concentration and temperature conditions, the solubility rates were over 98.52 ± 0.01 , and the presence of wall material caused a drop in hygroscopicity with higher drying temperatures. For treatments containing encapsulants, the L^* values were significantly lower, while for the a^* and b^* color parameters the samples were slightly greenish and yellowish, and the darkening rate was significantly greater with higher temperatures in the samples without encapsulants.

It was also observed in regard to sugars that as air drying temperatures got higher, the inulin rates dropped and glyucose and fructose increased due to the breaking down of inulin chains through a thermal breakdown reaction, or thermolysis. As for the thiosulfates, initial raw garlic concentration was 21.18 ± 0.11 mmol/g (m.s.), dropping significantly after drying. The samples dried at 140°C without the use of gum showed the lowest loss of thiosulfates after drying and the highest stability during storage, as well as for the samples using gums at 10% concentration and 160°C temperature. The powdered garlic particles, with and without an encapsulating agent, had average diameters of about 10mm with characteristics of highly soluble microparticles and where round in shape, displaying an irregular surface with some indentations, which is characteristic of powders produced by atomization. By analyzing the main components, it was found that samples containing partially hydrolized guar or arabic gum at 160°C did not show significant differences in relation to the parameters studied.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Alho (<i>Allium sativum L.</i>).....	18
Figura 2 - Compostos sulfurados encontrados na espécie <i>Allium</i>	21
Figura 3 - Modificações químicas no alho (<i>Allium sativum L.</i>)	22
Figura 4 – Estrutura química da inulina e oligofrutose.	28
Figura 5 – Velocidade relativa de reações em função da atividade de água.	35
Figura 6 – Atomizador MSDi 1.0 –LABMAQ.	40
Figura 7 – Diagrama representativo do sistema de cores CIEL*a*b*.	43

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Modificações químicas no alho (<i>Allium sativum L.</i>).....	49
Figura 2 - Perda de Atividade antioxidante no alho em diferentes tempos e condições de branqueamento. (●) Vapor 100°C; (■) Água 90°C e (▲) Água 80°C. Modelo de Conversão Fracionada (—).....	58
Figura 3 - Perda da concentração de tiosulfatos no alho em diferentes tempos e condições de branqueamento. (●) Vapor 100°C; (■) Água 90°C e (▲) Água 80°C. Modelo de Gompertz (—).	61
Figura 4 – Análise dos componentes principais para o alho submetido a diferentes tratamentos de branqueamento: parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , <i>Hue</i> , <i>Chroma</i> e <i>IE</i>), atividade antioxidante e tiosulfatos.	71
Figura 5 – Análise dos Componentes Principais para o alho nos diferentes tratamentos de branqueamento. (S1, S2, S4, S6, S8 e S10) = Vapor a 100°C por 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos, (A1, A2, A4, A6, A8, A10) = Água a 90°C por 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos e (B1).....	72
Figura 6 - Dendograma de agrupamento do alho submetido a diferentes condições de branqueamento: para vapor a 100°C (S), água a 90°C (A) e água 80°C (B). Subíndices 0, 1, 2, 4, 6, 8 e 10, correspondem a tempos de 0, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 min, respectivamente	73

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Solubilidade (%) de pós obtidos por <i>spray drying</i> em função da temperatura de secagem e diferentes concentrações dos encapsulantes goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.	102
Figura 2 – Higroscopicidade (%) de pós obtidos por <i>spray drying</i> a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica	107
Figura 3 – Imagens microscópicas, com magnificação de 5000x, do alho em pó atomizado com 5% de goma guar parcialmente hidrolisada a 140°C (a), 160°C (b); 10% de goma guar parcialmente hidrolisada a 140°C (c), 160°C (d); 5% de goma arábica a 140°C (e), 160°C (f); 10% de goma arábica a 140°C (g), 160°C (h), alho em pó sem adição de agente encapsulante nas temperaturas de 140°C (i) e 160°C (j).	104
Figura 4 – Perda da concentração de tiosulfatos em função do tempo em amostras de alho em pó produzidas por <i>spray drying</i> sem adição de agente encapsulante, a 140 e 160°C.	111
Figura 5 – Concentração de tiosulfatos em função de tempo de armazenamento de amostras de alho em pó produzidas por <i>spray drying</i> com goma guar parcialmente hidrolisada nas concentrações de 5 e 10% a 140 e 160°C.	114
Figura 6 – Concentração de tiosulfatos em função do tempo de armazenamento de amostras de extrato de alho em pó encapsuladas com goma arábica nas concentrações de 5 e 10% a 140 e 160°C.	115
Figura 7 – Análise dos componentes principais para o alho em pó submetido a diferentes condições de secagem por atomização: umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , Hue , $Chroma$ e IE), diâmetro médio de partículas, tiosulfatos, inulina, glicose e frutose.	116
Figura 8 – Análise dos componentes principais para o alho em pó desidratado por atomização a 140°C (1) e 160°C (2); Sem encapsulante (A); com goma guar parcialmente hidrolisada a 5% (B) e 10% (C); com goma arábica com 5% (D) e 10% (E)	120

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 - Composição Centesimal dos Bulbos de Alho	20
Tabela 2 – Modelos matemáticos de cinética de degradação.	34
Tabela 3 - Principais agentes encapsulantes usados para alimentos.	37
Tabela 4 - Parâmetros de cor a partir de L^* , a^* e b^*	44

CAPÍTULO 2

Tabela 1 - Parâmetros de cor no alho em diferentes tempos e condições de branqueamento.....	63
Tabela 2 - Estimativa dos parâmetros cinéticos, correspondentes coeficientes de regressão e erro médio quadrado para a degradação da atividade antioxidante sob diferentes condições de branqueamento.	65
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Gompertz, Logístico modificados e reparameterizados e modelo de Weibull para degradação dos tiosulfatos. Indicadores da qualidade da regressão, R^2 e MSE	67
Tabela 4 – Estimativa dos parâmetros cinéticos, correspondentes coeficientes de regressão e erro médio quadrado para os parâmetros de cor b^* , <i>Chroma</i> e índice de escurecimento para as diferentes condições de branqueamento.....	69
Tabela 5 - Coeficientes da correlação de Pearson entre os parâmetros de cor, atividade antioxidante e tiosulfatos de alho branqueado sob diferentes condições.	71

CAPÍTULO 3

Tabela 1 – Condições de secagem por atomização do extrato de alho sem e com adição de agente encapsulante.	93
Tabela 2 – Conteúdo de umidade ($\text{gH}_2\text{O}/100\text{g m.s.}$) e atividade de água de pós obtidos por <i>spray drying</i> em diferentes concentrações de goma guar parcialmente hidrolisada, goma arábica e temperatura de secagem.	100
Tabela 3 – Parâmetros de cor no alho em pó obtido por atomização a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 0% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica. ...	107

Tabela 4 – Granulometria das amostras de alho em pó (μm) obtidas por atomização a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.....	109
Tabela 5 – Concentração de inulina, glicose e frutose (gH ₂ O/100g m.s.) do alho em pó atomizado a 140 e 160°C e com 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e arábica.....	113

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	18
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. Alho (<i>Allium sativum L.</i>)	18
1.1.1 Composição química dos bulbos do alho	19
1.2. Compostos Organosulfurados presentes no alho (Tiosulfina- tos)	20
1.3. Atividade antioxidante	23
1.4. Atividade biológica do alho e compostos organosulfurados	25
1.5. Inulina	26
1.5.1 Propriedades funcionais e aplicações da inulina	28
1.6. Inativação enzimática	30
1.7. Modelagem cinética	32
1.8. Secagem	34
1.9. Estabilidade dos alimentos.....	35
1.10. Encapsulação.....	36
1.10.1 Encapsulação por <i>Spray Drying</i>	38
1.11. Microestrutura	40
1.12. Cor.....	41
1.13. Objetivo Geral	45
1.14. Objetivos específicos.....	45
 CAPÍTULO 2	 46
ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, DEGRADAÇÃO DE TIOSULFINATOS E MUDANÇAS DE COR NO ALHO (<i>Allium sativum L.</i>) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO.....	47
 CAPÍTULO 3	 85
ESTUDO DA SECAGEM DO EXTRATO DE ALHO (<i>Allium sativum L.</i>) POR SPRAY-DRYING USANDO DIFERENTES AGENTES ENCAPSULANTES.	86
 CAPÍTULO 4	 134
DISCUSSÃO GERAL.....	135
 BIBLIOGRAFIA	 142

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Alho (*Allium sativum L.*)

O alho (*Allium sativum L.*), originário das zonas temperadas da Ásia Central, é uma planta herbácea da família Alliaceae com 40 a 70 cm de altura e com raízes de até 50 cm de profundidade. A planta possui folhas lanceoladas formando um pseudocaulo o qual se implanta em um caule pequeno e achatado. Os caules desenvolvem-se formando bulbilhos (dentes), que em conjunto formam o bulbo de característica arredondada e constituído por 5 a 20 bulbilhos envoltos por folhas protetoras (brácteas) de coloração branca ou arroxeadada (Figura 1) (Oliveira et al., 2003).

A cultura do alho é exigente em temperaturas e fotoperíodo para bulbificação. Em geral, temperaturas médias de 12,8 a 23,9°C favorecem um desenvolvimento normal do alho (Sedoguchi et al., 2002). Após a colheita os bulbos são secos ao sol por três a quatro dias para evitar o seu umedecimento. O armazenamento pode ser feito em câmaras frias a 0°C, com umidade de 70 a 75%, sendo que umidades relativas inferiores a 70% causam excessiva perda de água e umidades maiores que 75% favorecem o apodrecimento dos bulbos mesmo que não ocorra condensação de água na superfície deste produto (Neves, 2007).



Figura 1– Alho (*Allium sativum L.*)

O alho apresenta grande importância sócio-econômica no Brasil, sendo uma das hortaliças mais cultivadas no país, em especial nas regiões Sul e Centro-Oeste. O Brasil é um dos países que mais consome alho no mundo, a maior parte comercializada no mercado *in natura*, contabilizando um consumo mensal de alho de 2,2 milhões de caixas de 10 quilos, totalizando 26,40 milhões de caixas por ano (Vieira, 2004, ANAPA 2013). No ano de 2012 o Brasil produziu cerca de cento e nove mil toneladas de alho, plantando aproximadamente dez mil hectares, destes, 2.543 no estado do Rio Grande do Sul conforme a ANAPA (2013).

De acordo com Sacilik (2005), o alho (*Allium sativum L.*) é uma importante cultura para fins culinários e medicinais, principalmente utilizado como condimento. Os compostos organosulfurados derivados do alho tem sido motivos de diversos estudos devido ao potencial de prevenção e no tratamento de diversas doenças crônicas como câncer e doenças cardiovasculares (Tapiero et al., 2004).

1.1.1 Composição química dos bulbos do alho

Os principais constituintes químicos do alho são a alicina, inulina, ácidos fosfórico e sulfúrico, proteínas e sais minerais. Os índices médios de minerais por 100 g de matéria fresca do alho são: 535 mg de potássio, 149 mg de fósforo, 14 mg de cálcio, 21 mg de magnésio, 5 mg de sódio e 0,8 mg de ferro. As vitaminas tiamina e piridoxina estão presentes nas concentrações de 0,18 e 0,44 mg, respectivamente, enquanto que a riboflavina apresenta apenas alguns traços não quantificados (Unicamp, 2006). A Tabela 1 apresenta a composição centesimal dos bulbos de alho por 100 g da matéria seca.

Tabela 1 - Composição Centesimal dos Bulbos de Alho

Composição por 100g de matéria seca	
Energia(Kcal / KJ)	113 / 473
Água (%)	67,5
Carboidratos (%)	23,9
Fibra (%)	4,3
Proteínas (%)	7,0
Lipídeos (%)	0,2
Cinzas (%)	1,3

Fonte: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – UNICAMP (2006)

O alho é conhecido por possuir uma grande variedade de funções biológicas, tais como antimicrobiana (Kim, 1997; Krest et al., 2000), antitrombóticas (Block et al., 1986), anticancerígenas (Mousa, 2001), antioxidante (Farhath, 1997; Prasad et al., 1996; Siems et al., 1996; Sun et al., 1997; Wu et al., 2001; Yin et al., 1998), melhora o sistema imunológico (Cheng et al., 1998; Kang et al., 2001), bem como a capacidade para diminuir níveis séricos de lipídios e glicose (Brewer, 2001; Krest, 2001; Lawson et al., 2001) e pressão arterial (Ali et al., 2000).

1.2. Compostos Organosulfurados presentes no alho (Tiosulfinais)

O alho contém 33 compostos organosulfurados (COS), sendo que 1 g de alho fresco contém de 11 a 35 mg destes compostos. O alho possui quatro vezes mais COS (por grama de peso fresco) do que a cebola, brócolis, couve-flor e damasco (Holub et al., 2002).

Sugere-se que as propriedades benéficas do alho são atribuídas aos compostos organosulfurados (Ichikawa et al., 2006), particularmente aos tiosulfinais (R-S-S(O)-R) (Koch et al., 1996; Lawson et al., 1998). Estudos demonstram que mais de trinta compostos organosulfurados já foram isolados e caracterizados (Figura 2),

especialmente os derivados de enxofre, dos quais os mais importantes são alicina, alitiamina, aliina, dissulfeto de dietila, e polisulfureto de alila. Entre eles, o mais importante é, sem dúvida, a alicina(tiosulfinato de dialila), responsável pela maioria das propriedades farmacológicas da planta (Amagase et al., 2001).

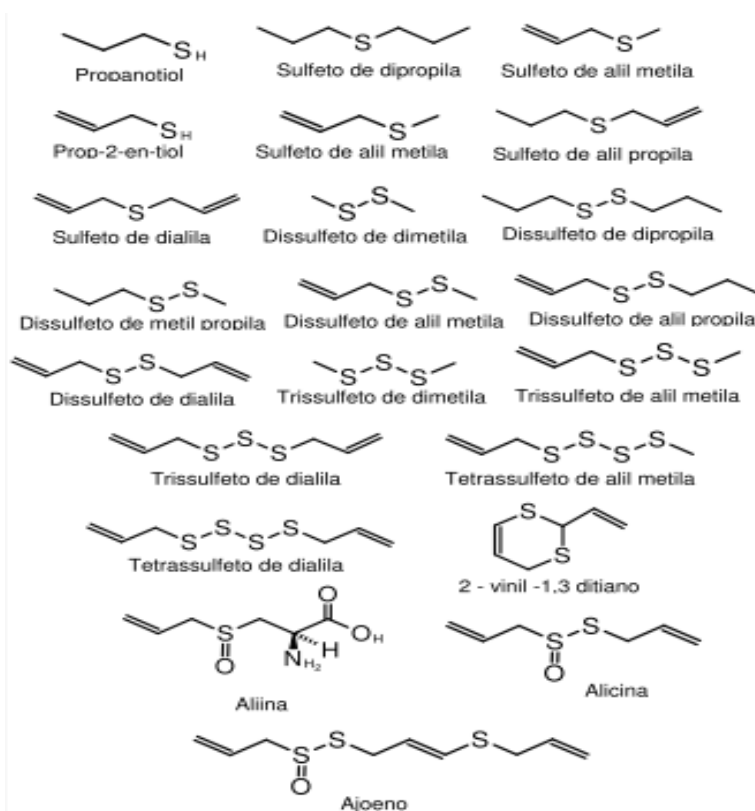


Figura 2 - Compostos sulfurados encontrados na espécie *Allium*. (Holub et al., 2002).

Bulbos de alho intactos contém compostos organossulfurados, γ -glutamilsteínas e sulfóxidos de cisteína (principalmente alliina, que representa aproximadamente 80% dos sulfóxidos de cisteína no alho). Os sulfoxidos de cisteínas e as γ -glutamilsteínas somam aproximadamente 95% do total de enxofre no alho fresco (Holub et al., 2002). Durante o plantio, a germinação e o armazenamento, apenas parte das γ -glutamilsteínas são gradualmente hidrolisadas e depois oxidadas para formarem os sulfoxidos de cisteína (alliina). No processamento do alho, a alliina [(+)-S-allil-L-sulfóxido cisteína], rapidamente interage com a enzima alliinase produzindo a alicina

(dialil tiosulfinato), composto ativo mais comum no alho, que representa cerca de 70% dos compostos sulfurados, responsável pelo odor pungente, cuja molécula instável é altamente reativa que rapidamente se decompõem em outros tiosulfatos, tais como dialil sulfeto (DAS), dissulfeto de dialila (DADS) e dialil trissulfeto (DATS), ditiinas e ajoeno (Amagase et al., 2001). Ao mesmo tempo, as γ -glutamilcisteínas que não foram convertidas a sulfoxidos de cisteína, transformam-se em S-alilcisteína (SAC), utilizando uma outra via metabólica. S-alilcisteína é um composto estável e inodoro, possui capacidade de diminuir o colesterol (Yeh et al., 1994), inibe processos cancerígenos (Amagase et al., 1993) e protege o fígado de toxinas (Nakagawa et al., 1984). As modificações químicas no alho podem ser visualizadas na Figura 3.

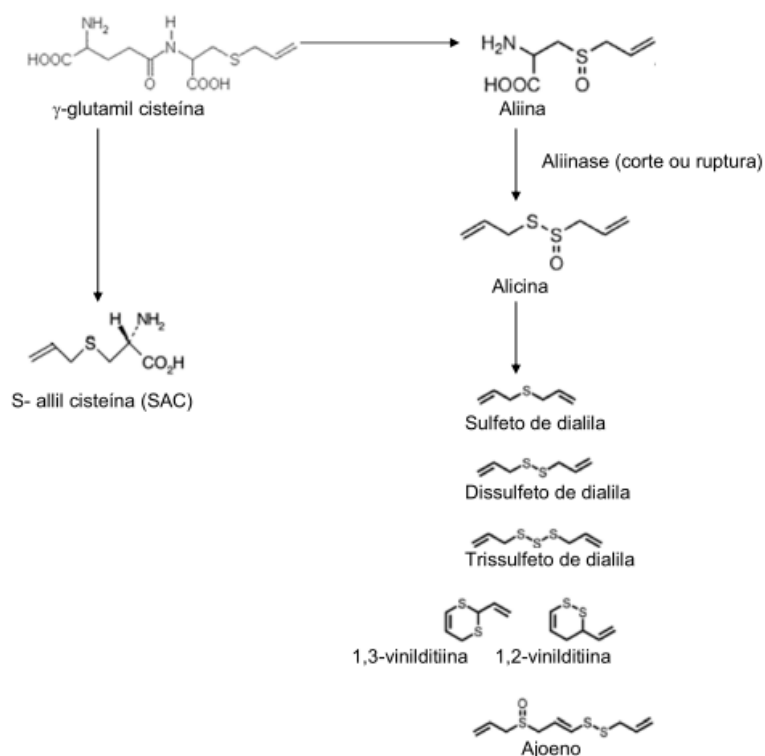


Figura 3 - Modificações químicas no alho (*Allium sativum L.*) (Amagase et al., 2001)

O teor de tiosulfatos no alho, é bastante variável, dependendo de sua variedade, composição do solo, grau de maturação, condições climáticas, além de etapas posteriores da cadeia produtiva, como processamento, armazenamento e manipulação.

Com relação à época de colheita e manuseio pós-colheita, a quantidade de aliina e γ -glutamilcisteínas presentes em bulbos de alho aumentam nas quatro semanas que antecedem a época da colheita. Durante o processo de cura (plantas secas a sombra ou ao sol por até duas semanas), essas substâncias aumentam em aproximadamente 25%. Um atraso de duas semanas na colheita aumenta o conteúdo desses compostos, correspondendo a um adicional de 20% da massa, em base seca (Holub et al., 2002).

1.3. Atividade antioxidante

Dietas ricas em frutas e hortaliças tem sido associadas com a diminuição de riscos de muitas doenças crônicas, como doenças cardiovasculares e alguns tipos de cancer. Estes efeitos protetores tem sido atribuídos particularmente a varios compostos antioxidantes presentes em frutas e hortaliças, por exemplo, vitamina C e E, β -caroteno e polifenóis (Willet, 1994; Cao et al., 1996). A atividade antioxidante do alho é atribuída aos compostos organosulfurados e seus precursores (Kim et al., 1997), também pode estar associada à presença de compostos fenólicos, dentre eles os flavonóides (quercitina, mericitina e caempferol) (Willet, 1994; Lanzotti, 2006).

Antioxidantes são substâncias que retardam a velocidade da oxidação, por meio de um ou mais mecanismos, como inibição de radicais livres e complexação de metais, reduzindo danos oxidativos no corpo humano (Namiki, 1990). O potencial de um composto antioxidante é determinado pela sua capacidade como um doador de elétrons ou hidrogênio, capacidade de deslocar ou estabilizar um elétron desemparelhado, reatividade com outro antioxidante e reatividade com oxigênio molecular (Moraes et al., 2006).

Vários estudos demonstraram que a alicina, dialil sulfeto (DAS), dissulfeto de dialila (DADS) e dialil trissulfeto (DATS), são compostos voláteis presentes no alho e

que possuem atividade antioxidante (Borek, 2001; Kim et al., 1997). De acordo com Banerjee et al., (2003), tiosulfatos possuem atividade antioxidante, e há evidências de que estes compostos podem estimular a síntese de glutathione, um importante antioxidante intracelular.

Um radical livre é definido como qualquer átomo, grupo de átomos ou molécula com um elétron não-pareado ocupando uma órbita externa. A maior parte dos radicais livres é derivada do metabolismo do oxigênio molecular (O_2) utilizado na cadeia respiratória, que se encontra na membrana interna da mitocôndria para a produção de energia (ATP), sendo portanto, chamados de “espécies reativas do metabolismo do oxigênio” (ERO), e o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o radical hidroxila (HO^{\bullet}) e óxido nítrico (NO^{\bullet}) são exemplos de radicais livres. Existem, entretanto, compostos igualmente reativos quanto aos radicais livres que não possuem elétron não-pareado na última camada e, portanto, não podem ser classificados como radicais livres. Essas substâncias são classificadas de maneira mais ampla como espécies reativas de oxigênio (ROS) ou espécies reativas de nitrogênio (RNS) (Pietta, 2000). Modificações oxidativas de DNA, proteínas e lipídeos pelas ROS tem sido reconhecidas por possuírem um importante papel no envelhecimento e doenças incluindo, doenças cardiovasculares, neurodegenerativas, inflamatórias e câncer. Extrato de alho envelhecido tem mostrado exercer ação pelo sequestro de ROS aumentando as enzimas antioxidantes celulares superóxido dismutase, catalase e glutathione peroxidase e inibindo a peroxidação lipídica, assim protegendo as células endoteliais das injúrias pelas moléculas oxidativas, as quais contribuem para a aterosclerose (Lanzotti, 2006).

Jaiswal et al., (2012) estudaram o efeito da temperatura e do tempo de branqueamento em couves de York, reportando uma redução de 74 a 82% da atividade antioxidante após o branqueamento de 80 a 100°C. Essa redução foi significativa

($p < 0.05$) durante os 6 minutos de branqueamento e, após esse tempo, a perda diminuiu gradualmente conforme o tempo de branqueamento aumentava. Isto pode ser devido à perda ou degradação de compostos fenólicos ou outros compostos responsáveis pela atividade antioxidante.

Puupponen-Pimiä et al., (2003) avaliaram a capacidade antioxidante através do ensaio DPPH em couve-flor branqueada a 96°C por 3 minutos e relataram uma redução de 20 a 30%. De acordo com Amin et al., (2006), processos mais brandos como branqueamento provocam perdas de até 50% da atividade antioxidante em legumes, enquanto que o branqueamento em água em ebulição pode provocar perdas de até 82% dessa atividade. Em estudo realizado por Roy et al., (2007), relataram que o espinafre submetido a tratamento térmico a 75°C durante 10 minutos de branqueamento exibiu uma redução de 45% da sua atividade antioxidante.

Sikora et al., (2007) reportou que após branqueamento da couve, couve de Bruxelas, couve-flor branca e verde, houve redução da atividade antioxidante. Essa perda pode ser devida ao fato da atividade antioxidante resultar do alto conteúdo de vitamina C, que demonstra sensibilidade significativa a processos térmicos (Kalt, 2005). Outros autores observaram alterações semelhantes de atividade antioxidante em legumes que foram submetidos ao branqueamento (Amin et al., 2005; Ninfali et al., 2003; Zhang et al., 2004).

1.4. Atividade biológica do alho e compostos organosulfurados

Shukla et al., (2007) reportou que os tiosulfinais presentes no alho podem inibir diretamente o metabolismo de células cancerosas, prevenindo a ativação e reprodução das mesmas, fortalecendo o sistema imunológico e aumentando a atividade dos leucócitos. Estes autores mencionam que dialil sulfeto (DAS), apresentou propriedades

anticancerígenas para o câncer de pulmão, pele, fígado, cólon, esôfago e mama; dissulfeto de dialila (DADS), também mostrou-se eficiente na prevenção de câncer de mama e cólon, alho em pó mostrou propriedades anticancerígenas para tumores mamários e atividade antiproliferativa para a leucemia. Além de poder servir como suporte nutricional, durante tratamentos químicos e radioterápicos para pacientes com câncer na cabeça ou pescoço, sendo capaz de reduzir efeitos colaterais como a anorexia. Lawson et al. (1992) observaram que tiosulfatos presentes no extrato de alho pode inibir a agregação plaquetária.

Liu et al., (2002) mencionam que a inibição da síntese de colesterol pelos hepatócitos (células do fígado), está relacionada com compostos organosulfurados derivados do alho, tais como a S-alilcisteína (SAC) e ajoeno (Amagase et al., 2001), sendo que sulfóxidos de cisteínas de alho inibiram a síntese de colesterol pela desativação da HMG-CoA redutase (3-hydroxy-3-methyl-glutaryl-coenzima A redutase) em hepatócitos de rato em cultura.

A influencia do alho na atividade antiinflamatória foi estudada por Blake et al. (2003), que reportam que os compostos organosulfurados presentes no alho possuem a capacidade de inibir a atividade das enzimas antiinflamatórias, ciclo-oxigenase e lipoxigenase.

Campbel et al., (2001) mencionam que tiosulfatos encontrados no alho, podem prevenir a aterosclerose, doença inflamatória crônica, pela inibição da proliferação de lipídios e tecidos fibrosos que se formam dentro da parede do vaso sanguíneo.

1.5. Inulina

A inulina é um importante carboidrato de reserva em plantas. Pertence ao grupo das frutanas, sendo sintetizada por uma grande variedade de plantas (aproximadamente 36.000 espécies, que representam 10 famílias) (Roberfroid, 1993; Gibson et al., 1994).

As frutanas podem ser classificadas em: levanas, polímeros lineares com ligações tipo $\beta(2 \rightarrow 6)$; inulina, que é um polímero linear com ligações glicosídicas $\beta(2 \rightarrow 1)$; e compostos ramificados (graminaneas), polímeros que possuem ligações tipo $\beta(2 \rightarrow 6)$ e $\beta(2 \rightarrow 1)$ (Roberfroid, 1993).

A inulina extraída de plantas, após a secagem, apresenta-se como um pó branco, amorfo, higroscópico, com odor e sabor neutros, densidade de aproximadamente 1,35 g/ml e massa molecular de 1600 g/mol (Haully, 2002). É constituída de uma mistura de polímeros e oligômeros superiores lineares de frutose. As unidades de β -D-frutofuranosil são mantidas entre si por ligações do tipo $\beta(2 \rightarrow 1)$, e possuem uma molécula de glicose na porção inicial de cada cadeia linear de frutose, a qual é unida por uma ligação tipo $(1\alpha - \beta 2)$ (Roberfroid, 1993; Roberfroid, 2005; Van Loo et al., 1995).

A hidrólise da inulina por endoglicosidades produz oligômeros lineares. Estes são estruturalmente designados GF_n (onde G representa a molécula de glicose, F a molécula de frutose e n o número de unidades de frutose), e F_m, que é constituída apenas por frutose (onde m representa o número de unidades de frutose). Os valores de n e m variam entre 2 e 9. GF_n e F_m têm propriedades físico-químicas muito semelhantes, embora se verifique que devido à presença de grupo terminal frutose redutor, os produtos tipo F_m sejam redutores, enquanto os GF_n são não redutores, compostos tais como: Kestose (GF₂), Nistose (GF₃) e Frutofuranosilnistose (GF₄) (Ronkarta, 2007).

Oligômeros de frutose são denominados de frutooligossacarídeos (FOS) ou, de forma simplificada, oligofrutoses (Roberfroid, 1993). A estrutura química da inulina e da oligofrutose pode ser observada na Figura 4.

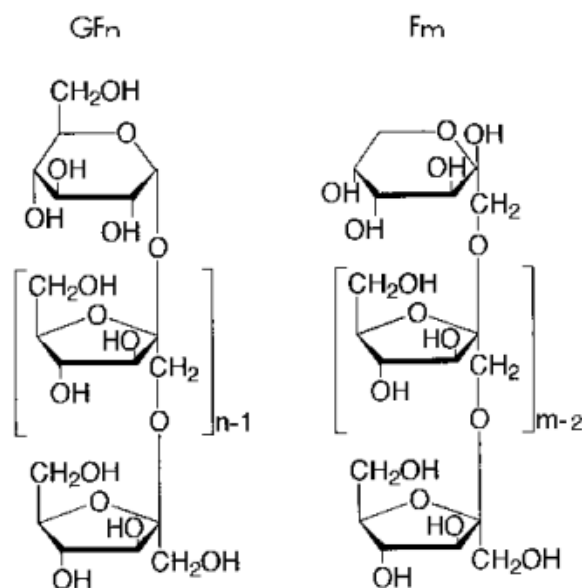


Figura 4 – Estrutura química da inulina (esquerda) e oligofrutose (direita) (Roberfroid, 1993).

1.5.1 Propriedades funcionais e aplicações da inulina

Segundo Roberfroid (2002), alimento funcional é aquele que contém, em concentração adequada, um ou mais componentes que afetam as funções no corpo e produzem efeitos celulares e fisiológicos positivos. Estes alimentos desempenham função nutricional, organoléptica e relacionada à prevenção de doenças, à promoção da saúde e a restauração das funções orgânicas.

Em um estudo sobre o conteúdo de inulina no alho (*Allium sativum L.*), Van Loo et al. (1995) analisou experimentalmente a quantidade de inulina no produto fresco, e encontrou 12,98% de conteúdo de inulina em alho. Destacou também que 75% da inulina encontrada possui um grau de polimerização (DP), de 5 ou superior.

A inulina e as oligofrutoses são resistentes à digestão na porção superior do trato intestinal, ambas alcançam o intestino grosso praticamente intactas, onde são fermentadas pelas bactérias e podem então ser classificadas como fibras alimentares solúveis (Roberfroid, 1993).

Segundo Roberfroid (2005), a inulina age como fibra alimentar e prebiótico, melhorando a flora intestinal, resultando em alívio de constipação, melhoria da composição de lipídios do sangue e eliminação da produção de substâncias putrefativas no trato intestinal. O consumo de inulina também contribui para o melhoramento do equilíbrio mineral de cálcio, magnésio e ferro, e possivelmente apresenta um efeito anticarcinogênico estimulando a microbiota de Bifido bactéria e, assim, o sistema imunológico (Van Loo et al., 1999).

A inulina apresenta grau de polimerização (DP) que varia de 2 a 60, e sua hidrólise enzimática utilizando inulinase produz oligofrutoses com DP de 2 a 7 (Roberfroid, 1993). Devido às diferenças no tamanho das cadeias entre inulina e oligofrutoses, existem diferenças também nos atributos funcionais tecnológicos destes compostos.

A inulina pode substituir gorduras com sucesso, produzindo sensação similar das mesmas na boca. Segundo Meyer et al. (2011) a inulina pode ser usada como modificador de textura em produtos lácteos, reforçar a cremosidade de iogurtes com baixo teor de gordura, assim como em queijos e mouse de chocolate; a oligofrutose pode ser utilizada como fonte natural e alternativa de açúcar com baixo valor calórico. Além das propriedades referidas, a inulina exhibe outras propriedades funcionais interessantes, como ação estabilizante de espumas e emulsões (Narinder, 2002; Franck, 2002).

As oligofrutoses ou frutooligossacarídeos (FOS) são mais solúveis que a sacarose e fornecem entre 30 – 50% da doçura desta, seu uso muitas vezes é combinado com edulcorantes para obter o nível de doçura desejado. As oligofrutoses contribuem para encorpar produtos lácteos e melhorar a umectância de produtos de panificação, diminuir o ponto de congelamento de sobremesas congeladas, fornecer crocância a biscoitos de baixo teor de gordura, e agir como um aglutinante em barras nutricionais de granola. Deste modo, elas exercem o mesmo papel que a sacarose, mas têm as vantagens de apresentar menor valor calórico, enriquecer o teor de fibras e outras propriedades nutricionais em alimentos. (Coussement, 1999; Franck, 2002; Haully, 2002).

A aplicação da inulina, entretanto, não se limita à indústria alimentícia. Roberfroid (1999) relata o uso da inulina na produção de alimentos funcionais para prevenção de câncer de mama. Coxam (2005) apresentou um estudo para a prevenção de osteoporose utilizando dieta rica em frutanas do tipo inulina. Roberfroid (2002) cita que o uso de dieta rica em inulina e oligofrutose reduz a incidência de câncer.

1.6. Inativação enzimática

De acordo com Mayer (2006), uma vez que os bulbilhos de alho, quando descascados e expostos ao ambiente sofrem alterações indesejáveis de qualidade, como o escurecimento rápido, torna-se importante à utilização de tratamentos tecnológicos específicos, tais como a inativação enzimática e a secagem a fim de preservá-la e tê-la disponível durante o ano inteiro. O controle do escurecimento enzimático é geralmente limitado à inativação pelo calor das enzimas polifenoloxidase (PPO) e peroxidase (PER), principais responsáveis pelas reações de escurecimento (Cabello, 2005).

A inativação enzimática de alimentos pode ser realizada através da adição de sulfito ou dióxido de enxofre; mudanças de pH (acima de 8 e/ou abaixo de 5); e tratamento pelo calor (branqueamento, acima de 45°C (Fennema, 1996).

Branqueamento é um tratamento térmico aplicado para inativar enzimas que catalisam reações que degradam produtos vegetais durante o armazenamento. Este tratamento térmico estabiliza alimentos devido à sua capacidade de destruir microorganismos e inativar enzimas (Cruz et al., 2006). Segundo Fennema (1996), o branqueamento pode ser realizado em água quente, fluxo de vapor, ar quente, ou com microondas.

A inativação enzimática também melhora a cor dos produtos, impedindo a descoloração, tornando os alimentos mais atraentes para seu consumo e aumentando a sua luminosidade (Agüero et al., 2008), assim como na inativação da inulinase, com o intuito da manutenção da integridade da inulina (Leonel et al., 2006). Sharma et al. (2006) mencionam que a perda de atividade da inulinase é obtida em temperaturas superiores a 70°C. Fante et al. (2012), no estudo sobre a inativação enzimática do alho (*Allium sativum L.*) em diferentes condições de branqueamento, observaram que a redução da atividade enzimática da inulinase foi de 81,96% durante 4 minutos de branqueamento a vapor, enquanto a peroxidase e polifenoloxidase apresentaram reduções de 93,53 e 92,15%. De acordo com Fante et al. (2011), no estudo da inativação enzimática usando vapor em rodela de yacon (*Smallanthus sonchifolius*), observaram que a melhor condição foi com o tempo de 4 minutos, onde foi possível reduzir a atividade das enzimas Peroxidase (PER) e Polifenoloxidase (PPO) em 84,6% e 83,7%, respectivamente.

Jastrzebski et al., (2007) considera que o tratamento térmico é a principal causa da alteração da atividade antioxidante em alimentos. O branqueamento, pode não

alterar, aumentar ou reduzir a ação antioxidante dos alimentos. No primeiro caso, o processamento não altera a concentração do antioxidante ou a perda do composto bioativo é compensada pela formação simultânea de novos compostos ativos. Na situação em que se observa aumento da ação antioxidante no alimento, o processamento propicia a oxidação parcial do composto bioativo que exibe maior habilidade em doar o átomo de hidrogênio ao radical a partir do grupo hidroxil e/ou a estrutura aromática do polifenol que apresenta maior capacidade em suportar o deslocamento do elétron desemparelhado em volta do anel. A redução da ação antioxidante pode ocorrer quando o processamento promove a destruição do composto bioativo e/ou a formação de novos compostos com atividade pró-oxidante (Nicoli et al., 1999).

1.7. Modelagem cinética

Tradicionalmente, em se tratando de alimentos, a maioria das reações responsáveis pela perda da qualidade obedece às leis de cinéticas bem estabelecidas, geralmente sendo de ordem zero ou primeira ordem (Labuza, 1982; Corradini et al., 2006).

As reações de ordem zero são aquelas em que a velocidade de conversão é independente da concentração do reagente (Neto et al., 2004). Isto implica que, mantendo-se as demais variáveis constantes, a velocidade de degradação de um dado produto não varia com o tempo. Para reações de ordem zero, tem-se:

$$y = y_0 + kt \tag{1}$$

Onde y se refere à concentração em um determinado tempo; y_0 é a concentração no tempo inicial ($t=0$); k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}); t é o tempo.

Exemplos de reações de ordem zero são: escurecimento enzimático em frutas, hortaliças e alimentos congelados, oxidação de lipídeos em alimentos desidratadas e escurecimento não-enzimático em cereais e produtos desidratados (Neto et al., 2004; Lopes, 2005).

Nas reações que seguem o modelo cinético de primeira ordem, cuja velocidade depende da concentração do reagente, a taxa de perda da qualidade do alimento diminui de forma exponencial durante o período de armazenamento (Palazón et al., 2009; Labuza, 1982). Matematicamente, a taxa da perda de qualidade para reações de primeira ordem é dada pela seguinte equação (Labuza, 1982).

$$y = y_0 \exp kt \quad (2)$$

Onde y se refere à concentração em um determinado tempo; y_0 é a concentração no tempo inicial ($t=0$); k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}); t é o tempo.

A destruição térmica dos microorganismos, reações de oxidação de lipídeos e inativação de enzimas são exemplos de reações de primeira ordem (Labuza, 1982).

É necessário salientar que muitas vezes os modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética das reações de perda da qualidade dos alimentos podem não representar o real mecanismo destas reações, por isso, a ordem da reação é muitas vezes denominada de aparente (Lopes, 2005).

Além dos modelos acima citados, os dados experimentais podem ser ajustados a outros modelos matemáticos que predigam melhor os dados experimentais (Tabela 2).

Tabela 2 – Modelos matemáticos de cinética de degradação.

Modelos	Equações	Referência
Conversão Fracionada	$y = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \exp(-kt)$	Rivzi et al., (1997)
Gompertz Modificado	$y = a - a \exp(-\exp(b - kt))$	Quintas et al., 2007
Logístico Modificado	$y = a - \frac{a}{1 + \exp(b - kt)}$	Quintas et al., 2007
Gompertz Reparametrizado	$y = 1 - a \exp(-\exp(k_{m\acute{a}x} e(\lambda - t) + 1))$	Zwietering (1990)
Weibull	$y = \exp(-(kt)^{\beta})$	Marfil (2008)

y se refere à concentração em um determinado tempo; A_{∞} representa a concentração residual, após um determinado tempo de tratamento; A_0 é a concentração no tempo inicial ($t=0$); a , b e β são parâmetros de ajuste do modelo; k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}); t é o tempo; $k_{m\acute{a}x}$ (determinado pela maior tangente da fase exponencial) e, λ (determinado pela intercepção da assíntota com a linha da tangente extrapolada).

A dependência da constante de velocidade de reação com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp^{-E_a/RT} \quad (8)$$

Onde E_a , é a energia de ativação (kJ/mol), k_0 é o fator pré-exponencial (min^{-1}), R é a constante universal dos gases (8.314kJ/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

1.8. Secagem

A secagem é considerada uma operação importante, podendo ser realizada por ar, vácuo, pulverização e congelamento (Banga e Singh, 1994). Este processo melhora a estabilidade dos alimentos, uma vez que é reduzida consideravelmente a atividade de água, minimizando as alterações físicas, químicas e microbiológicas durante a armazenagem (Hatamipour et al., 2007).

A secagem por ar é um processo antigo usado para conservar os alimentos, onde o produto para ser seco é exposto em uma corrente de ar quente contínua, onde a

umidade evapora (Ratti, 2001). Seu objetivo é conservar e eliminar por evaporação a maior parte da água presente no produto (Ochoa et al., 2002).

A desidratação é uma maneira bem sucedida de preservação dos alimentos, sendo que além da secagem convectiva por ar, outros procedimentos são usados como a atomização.

1.9. Estabilidade dos alimentos

Conforme Li (2010), atomização é a transformação de líquidos (soluções, emulsões, suspensões, pastas) em partículas isoladas, grânulos ou aglomerados.

A estabilidade dos alimentos e a atividade de água estão relacionadas em muitas situações. Em relação às reações químicas (Maillard, oxidação, enzimáticas, entre outras), as maiores taxas de reação ocorrem em alimentos de umidade alta e intermediária o que é indesejável, enquanto que taxas de reações menores se encontram na faixa de 0,2 a 0,4 de a_w (Fennema, 1993). A a_w máxima que pode ser tolerada nos produtos desidratados sem induzir a perda de propriedades desejáveis oscila desde 0,35 até 0,5 dependendo do produto. No entanto, na faixa de atividade de água entre 0,2 e 0,5 obtém-se uma boa estabilidade nos alimentos (Fennema, 1993). A Figura 5 mostra que o principal fator na estabilidade de um alimento é a disponibilidade de água para o crescimento de microrganismos e para as reações químicas.

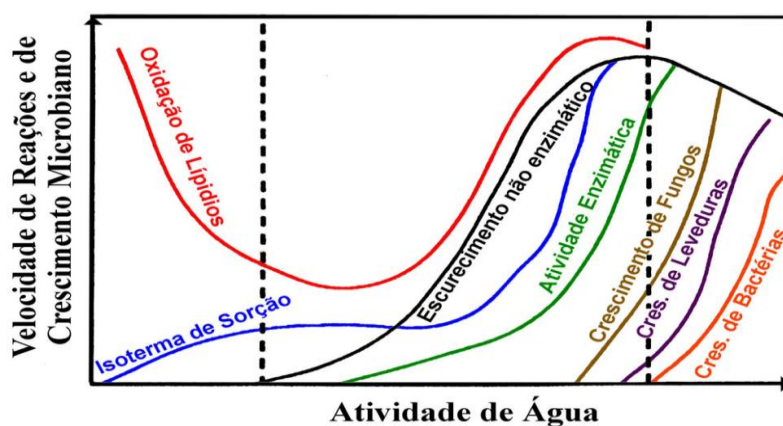


Figura 5 – Velocidade relativa de reações em função da atividade de água (Labuza, 1968).

1.10. Encapsulação

A encapsulação na indústria de alimentos é definida como uma tecnologia de revestimento, através da qual pequenas gotas de um líquido ou partículas sólidas são revestidas por cápsulas (Azeredo, 2005), as quais tem a função de proteger o material encapsulado de fatores que possam vir causar a sua deterioração, tais como oxigênio, luz ou umidade (Rosenberg et al., 1995). O material encapsulado é denominado de material ativo, recheio ou núcleo, e o material que forma a cápsula, agente encapsulante, membrana, cobertura ou parede. Ambos podem variar tanto em espessura, composição, como em número de camadas (Gibbs et al., 1999; Madene et al., 2006). De acordo com Baker (1986), as cápsulas podem ser classificadas por tamanho em três categorias: macrocápsulas ($>5000\mu\text{m}$), microcápsulas ($0,2-5000\mu\text{m}$) e nanocápsulas ($<0,2\mu\text{m}$) (Azeredo, 2005).

Segundo Shahidi e Han (1993), as microcápsulas têm a capacidade de modificar e melhorar a aparência e as propriedades de uma substância. Esses autores compilaram os seguintes motivos para o uso da microencapsulação na indústria alimentícia: reduzir a reatividade do material de núcleo com o ambiente, diminuir a taxa de evaporação ou de transferência do material de núcleo para o meio, facilitar a manipulação do material encapsulado, promover liberação controlada, mascarar sabor e odor desagradáveis, promover a diluição homogênea do material encapsulado em uma formulação alimentícia, mascarar o sabor e odor de determinados componentes (Jackson et al., 1991).

O passo inicial para a encapsulação de ingredientes alimentícios é a seleção de um material de cobertura adequado. A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, entre eles a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da microcápsula e o mecanismo de liberação ideal

(Favaro-Trindade et al., 2008). Segundo Brazel (1999), a escolha do material a ser utilizado deve levar em consideração uma série de fatores, como: propriedades físicas e químicas do núcleo (porosidade, solubilidade, etc.) e da parede (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filme, etc.) e fatores econômicos. Deste modo, é necessário entender como o material interno está organizado e protegido pelas microcápsulas, bem como perceber quais os efeitos das condições ambientais na estrutura e no comportamento dos microencapsulados (Rosemberg, 1995). Os principais encapsulantes de grau alimentício encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais agentes encapsulantes usados para alimentos.

Classe	Encapsulante
Gomas	Goma arábica, alginato de sódio, carragena e goma xantana.
Carboidratos	Amido, maltodextrinas, xarope de milho
Lipídeos	Cera, parafina, ácido esteárico, mono e diglicerídeos, óleos, óleos solidificados, gorduras
Celulose	Carboximetilcelulose, metil e etil celulose, acetil celulose, nitrocelulose
Proteínas	Glúten, caseína, gelatina, albumina, peptídeos

Fonte: Jakson e Lee (1991).

Entre os agentes encapsulantes mais usados está a goma arábica, que tem sido usada para a secagem de sucos de abacaxi, melancia, acerola, manga, camu-camu e açaí (Dib Taxi, 2001; Righetto, 2003; Cano-Chauca et al, 2005;. Gabas et al, 2007; Quek et al, 2007; Tonon et al., 2009), resultando em pós com baixo teor de umidade e aw, bem como uma melhor solubilidade e menor higroscopicidade. A goma arábica ou goma acácia é um exsudado vegetal natural de acácias, de estrutura complexa altamente ramificada a sua cadeia principal que é composta por unidades de D-galactopiranoses unidas através de ligações β -D-glicosídicas (1 \rightarrow 3). As cadeias laterais com estruturas

químicas diferentes estão ligadas à cadeia principal por ligações β -(1 \rightarrow 6) (Verbeken et al., 2003). Fonte nativa de fibra solúvel, apresenta propriedades nutricionais excepcionais com benefícios à saúde, como seu efeito prebiótico, sua alta tolerância digestiva e seu impacto benéfico no índice glicêmico do produto final; possui baixo valor calórico e por ser não-cariogênica a torna adequada a diversas formulações de alimentos funcionais (bebidas, barras de cereais, produtos extrusados, etc.) (Badreldin et al., 2009). Entre suas propriedades tecnológicas destaca-se por ser um excelente material encapsulante, possui capacidade de formação de emulsões, apresenta baixa higroscopicidade, baixa viscosidade e propriedades sensoriais pouco marcadas (Madene et al., 2006).

Outra fibra funcional de grande interesse por seus benefícios à saúde humana é a goma guar parcialmente hidrolisada (PHGG). Esta fibra solúvel é hidrolisada da goma guar, que é extraída do galactomanana (esperma da leguminosa *Cyanopsis tetragonolobus*). Tem ação como moduladora do trânsito intestinal, melhorando tanto a diarreia quanto a constipação intestinal; redutora da hiperglicemia pós-prandial e das concentrações de colesterol em indivíduos saudáveis e diabéticos, diminuindo a concentração intra-hepática de colesterol. Sua baixa viscosidade permite a sua utilização em cereais, sucos, shakes, iogurtes, farinha de substituições, sopas e como fonte de fibras em produtos de nutrição enteral (Yoon et al., 2006). A goma guar parcialmente hidrolisada pode ser adicionada em alimentos como fonte de fibra dietética. Estudos demonstram que a PHGG aumenta a produção de *Bifidobacterium* no intestino (Slavin et al., 2003).

1.10.1 Encapsulação por *Spray Drying*

Dziezak (1988), em uma revisão sobre microencapsulamento de ingredientes alimentares, considerou que as técnicas usadas comercialmente ou em avaliação pela

indústria alimentícia para este fim, eram as seguintes: a atomização, revestimento em leite fluidizado, extrusão, coacervação e complexação por inclusão. Qi e Xu (1999) para além destas também referem à liofilização.

Apesar de ser considerado como um processo de secagem, atomização é o método de encapsulação mais antigo e mais utilizado na indústria de alimentos por ser mais flexível e produzir partículas de boa qualidade. (Heath et al., 1982; Heath e Reineccius, 1986). Esse processo geralmente proporciona boa proteção ao material encapsulado, além de existir uma grande gama de materiais de parede disponíveis para aplicação nesse processo (Risch, 1995).

O material a ser desidratado pode estar na forma de solução, suspensão ou pasta, resultando em partículas isoladas, grânulos ou aglomerados. As características do material obtido ao final da secagem estão relacionadas às propriedades físicas e químicas do material utilizado para alimentação do secador, bem como aos parâmetros operacionais adotados durante a secagem e ao do projeto do secador.

Na secagem por atomização, a substância a encapsular é adicionada ao material de parede, que deve ser fortemente homogeneizado. A suspensão do ingrediente com o material de parede é alimentada para o interior do “spray dryer”, onde minúsculas partículas de líquido são geradas a partir de um bico atomizador, entrando em seguida, em contato com o ar quente em uma câmara de secagem, evaporando quase imediatamente. Posteriormente, as partículas secas são arrastadas através de um ciclone, até um recipiente de coleta (Figura 6). As partículas secas formadas por uma matriz de material de parede contendo gotículas do ingrediente são chamadas de microcápsulas (Ordonez et al., 2005).

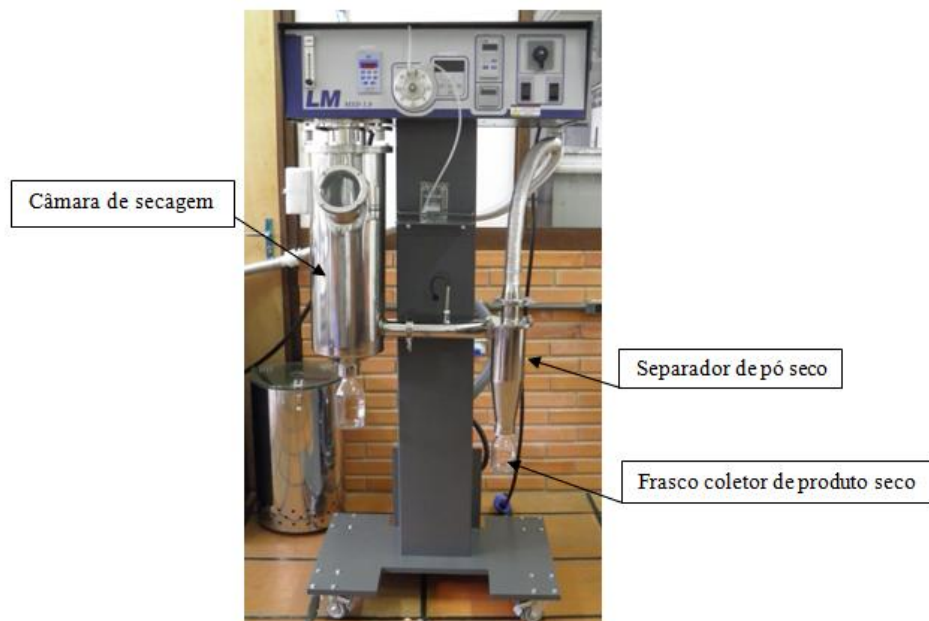


Figura 6 – Atomizador MSDi 1.0 –LABMAQ.

As microcápsulas podem ser caracterizadas através de diversos meios: físicos, químicos, físico-químicos e sensoriais. As estruturas podem ser observadas através de diversas técnicas, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção ultra-sônica e ressonância magnética nuclear. As propriedades de fluxo de pós microencapsulados estão relacionados à estrutura e topografia da superfície das microcápsulas. A presença de deformações na superfície das microcápsulas provoca efeitos adversos nas propriedades de reconstituição e de fluxo (Rosenberg e Sheu, 1995). Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a maneira pela qual o núcleo está na matriz sólida, os efeitos produzidos por diferentes encapsulantes, bem como a existência de vazios nas microcápsulas (Shahidi e Han, 1993).

1.11. Microestrutura

A microestrutura de alimentos é definida pela organização dos seus componentes e suas interações. Durante o processamento a microestrutura dos

alimentos é modificada e posteriormente reconstituída, resultando na sua reestruturação e reorganização (Aguilera e Stanley, 1990).

O conhecimento da microestrutura de alimentos é um pré-requisito necessário para entender suas propriedades, podendo desta forma descrever, prever e controlar o seu comportamento e a organização de seus componentes. Os métodos para o processamento de alimentos podem ser baseados no conceito de que mudanças na microestrutura afetam as propriedades do produto. Desse modo, técnicas de análise de microestrutura são necessárias para entender as relações estrutura-propriedade (Aguilera, 2005).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para examinar superfícies, onde as amostras podem se apresentar secas (MEV convencional) ou congeladas abaixo de -80°C (cryo-MEV). Uma camada espessa de metal, responsável pela condutividade elétrica, é pulverizada sobre a amostra para poder ser visualizada. As imagens geradas pela técnica de MEV possuem bom foco e intensidade e são relativamente fáceis de serem entendidas (Danilatos, 1993).

O MEV destina-se basicamente ao exame de superfície das amostras, sendo que as superfícies internas das amostras também podem ser visualizadas desde que sejam previamente fraturadas e expostas. Uma ampla faixa de aumentos pode ser usada ($20\times$ - $100.000\times$) e a MEV pode alcançar uma profundidade de campo aproximadamente 500 vezes maior que a microscopia ótica. Este tipo de microscópio é constituído de lentes, circuito de varredura, coletor e amplificador de sinais, tubo de raios catódicos, sistema de vácuo e registro de imagens (James, 2009).

1.12. Cor

A cor é considerada um atributo importante, pois normalmente é uma das primeiras propriedades observadas pelo consumidor (Saenz, 1993). Muitas reações podem afetar a cor durante o processamento térmico, entre as mais comuns estão à degradação de pigmentos, especialmente carotenóides e clorofila e, reações de escurecimento enzimático e não enzimático (Barreiro et al., 1997). Outros fatores que afetam a cor incluem o pH, acidez, tempo e temperatura do processo (Rejano et al., 1997). A fim de minimizar a deterioração da cor devem-se utilizar modelos adequados de equipamentos de processamento, além de pré-tratamentos como o branqueamento (Weemaes et al., 1999).

Uma das técnicas usadas para observar as mudanças de cor nos alimentos é a sua medição através de aparelhos específicos que iluminam a amostra e medem a energia luminosa refletida ou transmitida pela superfície (Little, 1976). Os aparelhos mais utilizados pela sua sensibilidade são os espectrofotômetros e os colorímetros tristímulo, os quais são úteis para descrever a deterioração visual da cor além de fornecer informações para o controle de qualidade dos produtos (Sapers e Douglas, 1987).

O sistema tridimensional $CIE L^*a^*b^*$ de cores fornece três coordenadas retangulares (L^* , a^* e b^*) que permitem ao observador determinar com exatidão a cor da amostra. Neste sistema, o eixo x corresponde às cores que variam do verde ($-a^* = -60$) ao vermelho ($+a^* = +60$), o eixo y corresponde às cores que variam do azul ($-b^* = -60$) ao amarelo ($+b^* = +60$) e o eixo z corresponde à luminosidade expressa pela variável (L^*) e assume valor zero para o preto absoluto e 100 para o branco total (Wendt, 2006). A Figura 7 apresenta as coordenadas do sistema $CIE L^*a^*b^*$.

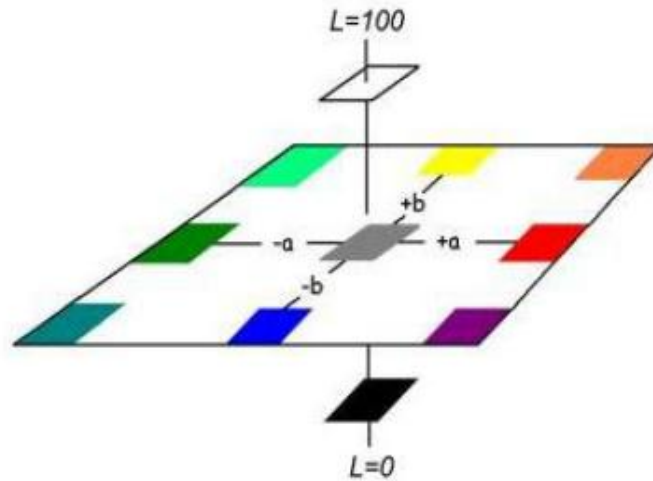


Figura 7 – Diagrama representativo do sistema de cores CIEL*a*b*.

Conforme Fante et al., (2012) os parâmetros L^* , a^* e b^* são usados para descrever outros parâmetros de cor, tais como, *Chroma*, ângulo *Hue*, diferença total de cor (ΔE) e índice de escurecimento (*IE*) (Tabela 4). Os parâmetros *Chroma* (saturação de cor) e *Hue* (ângulo de tonalidade) utilizam coordenadas cilíndricas, sendo que o valor de *Chroma* é zero no centro e aumenta conforme se distancia deste, o ângulo *Hue* inicia-se no eixo $+a^*$ e é dado em graus sexagesimal onde, $0^\circ = +a^*$ (vermelho), $90^\circ = +b^*$ (amarelo), $180^\circ = -a^*$ (verde) e $270^\circ = -b^*$ (azul). A diferença total de cor é usada para indicar a mudança de cor nas amostras tratadas em comparação à amostra original. O índice de escurecimento representa a pureza da cor marrom e é considerado um parâmetro importante nos processos que envolvem escurecimento enzimático (Castañón et al., 1998).

Tabela 4 - Parâmetros de cor a partir de L^* , a^* e b^* .

Parâmetro	Equação
<i>Chroma</i>	$(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, (9)
<i>Hue</i>	$\tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$, (10)
ΔE	$\sqrt{(L_o^* - L^*)^2 + (a_o^* - a^*)^2 + (b_o^* - b^*)^2}$, (11)
<i>IE</i>	$\frac{[100(x - 0,31)]}{0,17}$, (12) onde
	$x = \frac{(a^* + 1.75 L^*)}{(5.645 L^* + a^* - 3.012 b^*)}$, (13)

$L_o^* a_o^* b_o^*$ são as leituras de cor na amostra original.

Fonte: Palou et al. (1999)

1.13. Objetivo Geral

O presente trabalho visou estudar as características físico-químicas do alho (*Allium sativum L.*) durante o branqueamento e a secagem do extrato de alho por atomização sem e com adição de agente encapsulantes com propriedades prebióticas, goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.

1.14. Objetivos específicos

Avaliar a cinética de degradação da atividade antioxidante, tiosulfatos e, da cor do alho durante o branqueamento em água a 80 e 90°C e vapor a 100°C.

Estudar o processo de atomização de um extrato de alho (*Allium sativum L.*), mediante a variação das condições de secagem utilizando duas diferentes temperaturas de entrada de ar: 140 e 160°C, e emprego de goma arábica e goma guar parcialmente hidrolisada como material de parede nas concentrações de 5 e 10%.

Caracterizar os produtos atomizados por meio de análises físico-químicas e microscópicas.

CAPÍTULO 2

ANTIOXIDANT ACTIVITY, THIOSULFINATES DEGRADATION AND COLOR CHANGES IN GARLIC (*Allium sativum* L.) UNDER DIFFERENT BLANCHING CONDITIONS

Artigo a ser formatado e submetido para publicação na revista *Food Chemistry*.

ANTIOXIDANT ACTIVITY, THIOSULFINATES DEGRADATION AND COLOR CHANGES IN GARLIC (*Allium sativum* L.) UNDER DIFFERENT BLANCHING CONDITIONS

Tenisa Kinalski & Caciano Pelayo Zapata Noreña*

Institute of Food Science and Technology, Federal University of Rio Grande do Sul.
Porto Alegre - RS, Brazil.

ABSTRACT

The degradation kinetics of thiosulfinates, the reduction of antioxidant activity, and color changes in terms of L^* , a^* and b^* values of garlic bulbs during blanching were studied. The garlic bulbs were peeled, cut into slices, and submitted to blanching in steam at 100 °C and in water at 80 and 90 °C for different times. Blanching process led to significant reduction of the antioxidant activity and thiosulfinates contents. The reaction rate constants for loss of thiosulfinate species, antioxidant activity and color parameters b^* , *Chroma*, and browning index increased with blanching temperature, with activation energies of 5.68, 65.12, 31.42, 32.66 and 36.78 kJ/mol, respectively. The multivariate analysis showed there was a positive correlation between the antioxidant activity and thiosulfinates contents, which decreased significantly during the first four minutes of heat treatment and remained stable after six minutes at all temperatures studied. L^* values increased with blanching time, while a^* and b^* values decreased, obtaining lighter samples and more bluish and greenish slices.

Keywords: Antioxidant activity, Thiosulfinates, Degradation kinetics, Garlic.

Introduction

Garlic (*Allium sativum* L.) is an herbaceous plant recognized for its numerous medicinal and culinary qualities. By owning spicy characteristics, it is mainly used as a condiment (Block, Naganathan, Putman & Zhao, 1993; Sacilik & Unal, 2005). Its main chemical constituents are allicin, carbohydrates, phosphoric acid and sulfuric acid, proteins and minerals (Rahman & Lowe, 2006). It is known for a variety of biological functions such as antimicrobial (Kim, Kubota, & Kobayashi, 1997; Krest, Glodek, & Keusgen, 2000), antithrombotic (Block Ahmad, Catalfamo, Jain & Apitz-Castro, 1986), anticancer (Hirsch, Danilenko, Giat, Miron, Rabinkov, Wilchek, Mirelman, Levy & Sharoni, Mousa, 2001), and antioxidant properties (Farhath, 1997; Prasad Laxdal, Yu & Raney 1996; Siems et al, 1996; Sun, Kubota, & Kobayashi, 1997; Wu, Sheen, Chen, Tsai, & Lii, 2001; Yin & Cheng, 1998). Moreover, garlic may enhance the immune system (Liu, Chen, Sheen, Kung, Chen, & Lii, 1998; Kang, Moon, Cho, & Pyo, 2001), and reduce serum levels of lipids, glucose (Brewer, 2001; Krest, 2001; Lawson, Wang, & Papadimitriou, 2001), and blood pressure (Ali, Al-Qattan Al-Enezi, Khanafer, & Mustafa, 2000).

The benefits of garlic, such as antibacterial, antifungal, and antiparasitic properties as well as its ability to reduce cholesterol and blood pressure (Miron, Rabinkov, Mirelman, Weiner, & Wilchek, 1998) may be due to the organosulfur components (Ichikawa, Ide Yoshida, Yamaguchi & Ono, 2006), particularly thiosulfinates (R-S-S(O)-R), which contains sulfur in its composition (Koch & Lawson, 1996). Intact garlic bulbs contain organosulfur components including γ -glutamyl cysteines and cysteine sulfoxides (particularly alliin, which represents approximately 80% of cysteine sulfoxide in garlic). The cysteine sulfoxides and the γ -glutamyl

cysteines are approximately 95% of total sulfur in fresh garlic (Holub, Arnott, Davis, Nagpurkar, & Peschell, 2002). During planting, germination and storage, only part of the γ -glutamyl cysteines is gradually hydrolyzed and oxidized to cysteine sulfoxides (alliin). In processing garlic, the amino acid alliin [(+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide] rapidly interacts with the enzyme alliinase to produce allicin (diallyl thiosulfinate), which represents about 70% of the sulfur components. These compounds are responsible for the pungent odor, whose unstable molecule is highly reactive and quickly decays into other thiosulfonates such as diallyl sulfide (DAS), diallyl disulfide (DADS) and diallyl trisulfide (DATS), dithiins and ajoene (Amagase, Petesch, Matsuura, Kasuga, & Itakura, 2001) (Figure 1). At the same time, the γ -glutamyl cysteines that have not been converted to cysteine sulfoxides are transformed into S-allyl cysteine (SAC) by a different metabolic pathway. S-allyl cysteine is a stable and odorless compound that has the ability to lower cholesterol (Yeh & Yeh, 1994), to inhibit carcinogenic processes (Amagase & Milner, 1993) and to protect the liver from toxins (Nakagawa, Kasuga, Matsuura & 1988).

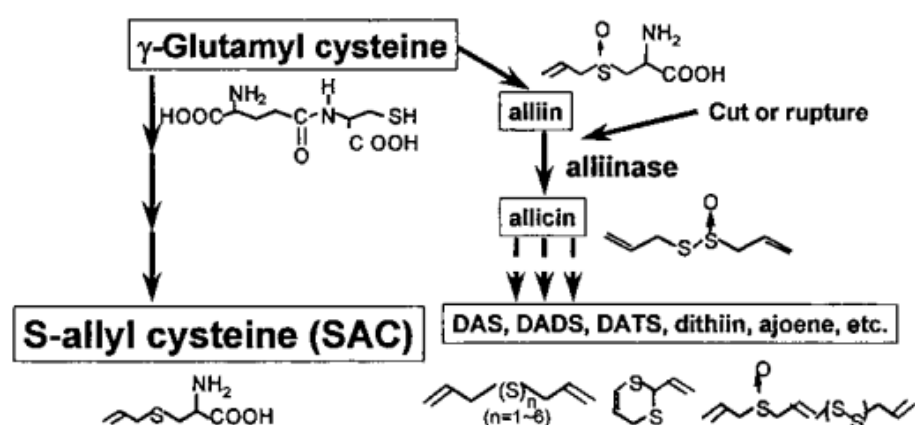


Figure 1 - Chemical modifications in garlic (*Allium sativum* L.) (Amagase, Petesch, Matsuura, Kasuga, & Itakura, 2001).

The antioxidant activity of the *Allium* family has been the subject of several studies. Antioxidants are substances that slow the rate of oxidation reactions through one or more mechanisms, such as inhibiting free radicals and metal complexation, and reducing oxidative damage in humans (Pietta, 2000). Several studies have shown that allicin, diallyl sulfide (DAS), diallyl disulfide (DADS) and diallyl trisulfide (DATS), which are volatile compounds present in garlic possess antioxidant activity (Borek, 2001; Kim Kubta, & Kobayashi, 1997). According to Banerjee, Mukherjee & Maulik (2003), thiosulfinates not only have antioxidant activity, but also can stimulate the synthesis of glutathione, an important intracellular antioxidant. However, the antioxidant activity of thiosulfinates is affected by heat treatment of garlic due to the inactivation of the enzyme alliinase, responsible for the formation of these compounds interacting with alliin (Staba, Lash & Staba, 2001). The antioxidant activity may also be associated with the presence of phenolic compounds, including flavonoids (quercetin, kaempferol and mericitin) (Willet, 1994; Lanzotti, 2006). According to Bozin, Mimica-Dukic, Samojlik, Goran, & Ruzica (2008), there are few data characterizing the potential antioxidant properties related to flavonoids and phenolic compounds in garlic (Miller, Rigelhof, Marquart, Prakash, & Kanter, 2000; Nuutila, Puupponen-Pimiä, Aarni, & Oksman-Caldentey, 2003). Yilmaz & Toledo (2005) reported that the heat treatment might decrease the antioxidant activity of garlic due to the degradation of phenolic compounds. Yang, Meyers, Heide, & Liu (2004) studied ten varieties of onion and found a correlation between the phenolics content, flavonoids and antioxidant activity.

Blanching is a heat treatment in which the vegetables are subjected prior to further processing. It is a fundamental operation due to the vital importance of maintaining the quality attributes such as color and texture, besides its benefits in terms

of microbial destruction and enzyme inactivation (Ndiaye, Xu, & Wang, 2009; Jaiswal, Gupta, & Abu-Ghannam, 2012). When garlic is peeled, the bulbs are exposed to the environment and suffer undesirable changes in quality including rapid browning (Mayer, 2006). The enzyme polyphenol oxidase is responsible for the appearance of brown substances due to the oxidative polymerization of quinones, which can be avoided by heat treatment and pH changes (Schweiggert, Schieber & Carle, 2005).

The aim of this study was to evaluate the degradation kinetics of thiosulfates, reduction of antioxidant activity and color variation in garlic slices during water blanching at 80 and 90 ° C and steam blanching at 100 ° C for different times.

MATERIAL AND METHODS

Material

Garlic (*Allium sativum* L.) was acquired directly from the producer in the city of Flores da Cunha, Rio Grande do Sul State, Brazil. The bulbs were cleaned and selected by considering the absence of visual damage and infections, as well as the uniformity of size and color, and stored at room temperature (22 ± 2 ° C) until the time of use.

Experimental procedure

The garlic bulbs were peeled and cut into slices using a food processor, presenting diameter and thickness of 15 ± 2.40 mm and 1 ± 0.35 mm, respectively. The samples were submitted to a blanching process, which consisted of placing the slices in a basket in a bath with 2 liters of pre-heated water at 80 and 90 °C. For the steam

blanching, the slices were uniformly distributed in baskets and placed in an autoclave generating steam at 100 ° C at atmospheric pressure. The times of 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes were used in both assays (Fante & Noreña, 2012). After blanching, the samples were quickly cooled in an ice bath for 3 minutes (Agüero Ansorena, Roura & Valle, 2008). In this step, the effect of blanching time and temperature on the antioxidant activity, thiosulfates content and color parameters L*, a* and b* was evaluated.

Antioxidant activity

The antioxidant activity was determined by the ability of the compounds in garlic to scavenge the stable radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), according to the method described by Brand-Williams, Cuvelier, & Berser (1995), with minor modifications. For the extraction process, 5 g sample was added to 20 mL methanol, the mixture was homogenized and centrifuged in a refrigerated centrifuge (Sigma 4k15) at $3000 \times g$ for 15 min at 4 ° C. A stock solution of DPPH at 0.024% (w / v) in methanol was prepared and maintained under refrigeration. For the working solution, the stock solution was diluted to 0.044% in methanol, and the absorbance was adjusted to 1.1 ± 0.02 . Subsequently, 100 μ L of the sample extract were added to 3.9 mL of DPPH working solution. The absorbance was measured after 1 hour using a wavelength of 517 nm in a UV-visible spectrophotometer (Shimadzu-1240). The standard curve was prepared using DPPH concentrations from 0 to 60 μ mol / L. Similarly, equal proportions of 100 μ L methanol and 3.9 mL DPPH working solution were used as a blank. The results were expressed as percentage of antioxidant activity, according to the equation:

$$(\%) = [1 - (A/A_0)] \times 100 \quad (1)$$

Where A is the absorbance of the sample and A₀ is the absorbance of the blank.

Thiosulfinates

One gram of garlic was homogenized in 5 ml of Hepes buffer (50 mM, pH 7.5) according to the methodology proposed by Li Xu, & Sun (2007). The homogenate was kept at room temperature for 10 minutes to ensure complete enzymatic conversion to thiosulfinates, and subsequently it was filtered through No. 1 filter paper to obtain a garlic juice. At the time of the analysis, a 20 mM cysteine solution was prepared in Hepes buffer (50 mM, pH 7.5), by adding 5 mL cysteine solution to 1 mL garlic juice, and allowed to stand for 15 minutes. Then, 1 mL of this solution was diluted to 100 mL distilled water, and 4.5 ml of the diluted solution was added to 0.5mL of DTNB solution (1.5mM). After 15 min, the absorbance was measured at 412 nm in UV-visible spectrophotometer (Shimadzu-1240). For the blank, 5 mL cysteine solution was added to 1 mL distilled water, and 1 mL homogenate was diluted to 100 mL. Then, 4.5 mL diluted solution was added to 0.5mL DTNB solution (1.5mM). The results were expressed in $\mu\text{mol} / \text{g}$ (d.b) of thiosulfinates, according to the equation:

$$\mu\text{mol/g}(b.s.) = (\Delta_{412} \times 100) / (2 \times 14150) \quad (2)$$

Where $\Delta_{412}=A_0-A$, 14150 is the molar extinction coefficient of 2-nitro-5-thiobenzoate and 2 is the half of the amount of reduced cysteine, indicating the thiosulfinates content (Li Xu, & Sun, 2007).

Color Measurements

Garlic samples were ground, placed in Petri dishes 5 cm in diameter and 1 cm in height and filled to the top (Ancos, Cano, Hernandez, & Monreal, 1999). Color was measured by direct readings using a Minolta colorimeter (CR400/410) by the three-dimensional CIEL*a*b* system, where L* indicates the luminosity (varying from 0-black to 100-white), a* is a measure that varies from green (-60) to red (+60), and b* from blue (-60) to yellow (+60). The instrument was standardized with a white ceramic plate (L* = 97.47; a* = 0.08; b* = 1.76). The parameters L*, a*, and b* were used to describe *Chroma* (Eq. (3)), *Hue* angle (Eq. (4)), total color difference (ΔE) (Eq. (5)), and browning index (*BI*) (Eq. (6)) during blanching (Fante & Noreña, 2012).

$$\text{Chroma} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}, \quad (3)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right), \quad (4)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L_o^* - L^*)^2 + (a_o^* - a^*)^2 + (b_o^* - b^*)^2}, \quad (5)$$

$$\text{IE} = \frac{[100(x - 0.31)]}{0.17}, \quad (6)$$

where,

$$x = \frac{(a^* + 1.75 L^*)}{(5.645 L^* + a^* - 3.012 b^*)}$$

The subscript 'o' refers to the color reading of the fresh garlic, used as a reference. ΔE indicates the color changes when compared to the fresh garlic.

Kinetics of antioxidant activity and color parameters

The fractional conversion model proposed by Rizvi, & Tong (1997) was used to describe the degradation kinetics of the antioxidant activity and loss of the color parameters b^* , *Chroma* and browning index (BI). In this model, after a prolonged heat treatment there is a residual activity of the antioxidant activity or color parameters that is constant and stable (A_∞) (Rizvi, & Tong, 1997).

$$y = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-kt) \quad (7)$$

where y refers to the antioxidant activity or the color parameters in a given time; A_∞ is the residual activity of the antioxidant activity or color parameters after a certain treatment time, A_0 is the antioxidant activity or color parameter at the initial time ($t = 0$), k is the reaction rate constant (min^{-1}), t is the blanching time. The rate constant (k) was estimated from the regression analysis of the values of y versus blanching time.

The temperature dependence on degradation of the antioxidant activity and color parameters was determined by the Arrhenius equation:

$$k = k_0 \exp^{-E_a/RT} \quad (8)$$

Where E_a is the activation energy (kJ / mol), k_0 is the pre-exponential factor (min^{-1}), R is the universal gas constant (8.314 kJ / mol K) and T is the absolute temperature (K).

Kinetics of thiosulfinates

The behavior of the degradation kinetics of thiosulfinates was described using the modified logistic and Gompertz model (Eqs (9) and (10), where y refers to the concentration of thiosulfinates in a given time, a and b are the adjustment parameters, k is the reaction constant of (min^{-1}) and t is time (Quintas, Brandão, & Silva, 2007).

$$y = a - a \exp(-\exp^{(b-kt)}) \quad (9)$$

$$y = a - \frac{a}{1 + \exp^{(b-kt)}} \quad (10)$$

The reparametrized Gompertz model (Zwietering, Jongenburger, Rombouts, & Riet, 1990) was also used to obtain the kinetic parameters k_{\max} (determined from the largest tangent observed in exponential phase), and the lag time, λ (determined by intercept of the asymptote with the extrapolated tangent line) (Eq.11).

$$y = 1 - \exp^{-\exp^{k_{\max}(\lambda-t)+1}} \quad (11)$$

The Weibull model proposed by Marfil, Santos, & Telis (2008) was also used to describe the degradation kinetics of thiosulfinates.

$$y = \exp^{-(kt)^\beta} \quad (12)$$

where y refers to concentration of thiosulfinates in a given time, k is the reaction rate constant (min^{-1}), t is the blanching time, and β is the adjustment parameter, while when $\beta > 1$ the reaction rate increases with time and degradation curve assumes a sigmoidal shape (Marfil, Santos, & Telis, 2008).

For the Kinetic models adopted, the rate constant ($k \text{ min}^{-1}$) was estimated from regression analysis of values of y versus blanching time. The dependence of the rate constant with temperature was represented by the Arrhenius equation (Eq. (8)).

Statistical Analysis

ANOVA was used for statistical analysis and the treatments were compared by Tukey's means multiple comparisons test, using the Software SAS 9.3. Sigma Plot 8.0 was used to estimate the parameters of the kinetic models by regression analysis. The quality statistical indicators were the coefficient of determination (R^2), and the mean square error (MSE, defined as the sum of squared residuals divided by the corresponding degrees of freedom). For principal component analysis (PCA), which aims to reduce the number of variables and correlate the data for possible groups, we used the statistical package SAS 9.3.

RESULTS AND DISCUSSION

Antioxidant Activity

The antioxidant activity of garlic extracts has been of particular interest due to the relationship between oxidative stress of cells and some diseases such as arteriosclerosis, cancer and aging, wherein the free radicals and reactive oxygen species are involved (Cavalieri & Rogan, 1992; Salvemini, & Botting, 1993).

The fresh garlic of the present study presented initial antioxidant activity of 17.06 %. During blanching, a significant loss ($p < 0.05$) of antioxidant activity was observed (Figure 2) over time, when samples were subjected to blanching in water at 80 to 90 °C and in steam. There was no significant difference ($p > 0.05$) in the antioxidant activity after 6 minutes of blanching in steam, and after 8 minutes of blanching in water at 90 °C and 80 °C. In contrast, after 10 minutes, the antioxidant activity decreased to

6.16 ± 0.36%; 6.13 ± 0.02%; 8.34 ± 0.02% for steam blanching and blanching in water at 90 and 80 °C, respectively, corresponding to activity losses of 63.89 %, 64.07 % and 51.11 %.

This fact is due to the damage to the plant tissue by heating, with consequent exposure of antioxidant compounds (Lin & Chang, 2005). Leaching with water may also bring about losses of antioxidant compounds (Nicoli Anese, Parpinel & 1999). Yin & Cheng (1998) studied the antioxidant activity of *Allium* family and reported losses when garlic was subjected to heat treatment, suggesting that the loss of activity may be related to the thiosulfinates degradation and inactivation of the enzyme alliinase by heat, blocking up the conversion of alliin to allicin. Willett (1994) reported that phenolic compounds such as flavonoids also contribute to the antioxidant activity, but the heat treatment may promote degradation of these compounds. Prasad, Laxda, Yu, & Raney (1996) studied the effect of heating on the antioxidant activity of garlic and reported that its activity was reduced approximately 10% when garlic was heated to 100 ° C.

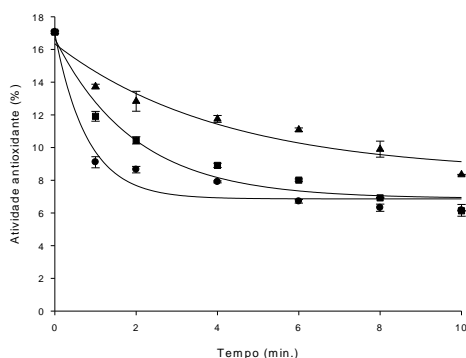


Figure 2 - Loss of antioxidant activity in garlic at different times and blanching conditions. (●) Steam at 100 °C; (■) Water at 90 °C; (▲) Water at 80 °C. Fractional Conversion Model (→).

Several studies showed that the antioxidant activity rates decreased significantly with heat treatment in steam blanched broccoli, with 22% loss (Galgano, Favati, Caruso, Pietrafesa, & Natella, 2007). For chives, spinach, cabbage and kale, the losses

in water at 100 °C were $69.1 \pm 1.1\%$; $66.4 \pm 1.1\%$; $59.3 \pm 4.1\%$; and $50.2 \pm 1.3\%$, respectively (Ismail Marjan & Foong, 2004); 57.8% loss was found for broccoli flowers cooked in steam for 5 minutes (Zhang & Hamauzu, 2004), and 60% loss for cabbage cooked in steam (Roy, Takenaka, Isobe, & Tsuhida, 2007).

When evaluating the effect of temperature and blanching time in York cabbage, Jaiswal, Gupta & Abu-Ghannam (2012) found a reduction varying from 74 to 82% of the antioxidant activity after blanching at 80 to 100 °C. This decrease was significant ($p < 0.05$) during the 6 minutes of blanching, and after that time the loss gradually decreased as blanching time increased.

Puupponen-Pimiä, Häkkinen, Aarni, Suortti, Lampi, Eurola, Piironen, Nuutila, & Oksman-Caldentey (2003) evaluated the antioxidant capacity by DPPH of cauliflower bleached at 96 °C for 3 minutes and reported a reduction from 20 to 30%, which is lower than that observed in our study. According to Amin, Norazaidah, & Hainida (2006), milder processes as blanching cause reductions of up to 50% of the antioxidant activity in vegetables, while blanching using boiling water may cause reductions of up to 82%. Roy, Takenaka, Isobe, & Tsushida (2007) reported that spinach subjected to heat treatment at 75 °C for 10 minutes of blanching exhibited 45% reduction of its antioxidant activity.

For obtaining vegetables maintaining optimal quality during storage, a reduction of 90% of the peroxidase activity after blanching is recommended (Bahçeci, Serpen, Gökmen, & Acar, 2005). Fante & Noreña (2012) studied steam bleached garlic slices for 4 minutes, and found a reduction of 93.53% and 92.15% in the activity of peroxidase and polyphenol oxidase, respectively. Those findings may be related to our study, in which the greatest losses of antioxidant activity occurred up to six minutes of

steam blanching, and 8 minutes in water at 90 ° C and 80 ° C; thereafter the activity was stable.

Thiosulfinates

The thiosulfinates are unstable compounds that possess biological activity (Lawson, Han, & Han, 1995). In vitro studies have demonstrated that thiosulfinates have a strong antibacterial, antifungal, and antiparasitic activity against a wide range of microorganisms and may reduce cholesterol and blood pressure (Miron, Rabinkov, Mirelman, Weiner, & Wilchek, 1998).

The concentration of thiosulfinates in fresh garlic was $21.18 \pm 0.11 \mu\text{mol} / \text{g}$ (d.b). Block, Putman & Zhao (1992) studied several species of garlic and found thiosulfinates contents ranging from 0.15 to 21 $\mu\text{mol} / \text{g}$ for leeks and wild garlic (*Allium ursinum*), respectively. This variation in thiosulfinates contents in *Allium* species is dependent on the stages of germination and storage. According to Holub, Arnott, Davis, Nagpurkar, & Peschell (2002), there is an increase in the formation of γ -glutamyl cysteine, which is a precursor of thiosulfinates, as decreasing temperature. Block, Putman & Zhao (1992) reported concentrations of 15 $\mu\text{mol} / \text{g}$ in garlic grown at an average temperature of 21 ° C, while Miron, Rabinkov, Mirelman, Weiner, & Wilchek (1998) found thiosulfinates concentration of 15.43 $\mu\text{mol} / \text{g}$ in commercial garlic.

During water blanching at 80 and 90 °C and steam blanching at 100 ° C, the thiosulfinates concentration decreased over time (Figure 3), once there was no significant difference ($p > 0.05$) in the first two minutes, but the concentration decreased significantly ($p < 0.05$) after this period; however, after 8 minutes no significant difference ($p > 0.05$) was observed for all temperatures.

Likewise, for constant blanching periods, there was no significant difference ($p > 0.05$) between thiosulfinates concentration and temperature, except for the 6 minutes-period, in which a significant difference ($p < 0.05$) in water blanching at 80 °C was observed. The thiosulfinates concentration decreased to 6.11 ± 0.20 ; 6.92 ± 0.09 ; and $7.58 \pm 0.92 \mu\text{mol} / \text{g}$ (d.b) after 10 minutes of steam blanching and water blanching at 90 and 80 °C, respectively, corresponding to losses of 71.15 %, 67.33% and 64.21%. Yin & Cheng (2003) reported that the strong activity of organosulfur compounds is reduced under high temperatures, because the enzyme alliinase, which is responsible for the formation of thiosulfinates, is inactivated by heat (Miron, Rabinkov, Mirelman, Weiner, & Wilchek, 1998), confirming the high loss of these compounds in the present study.

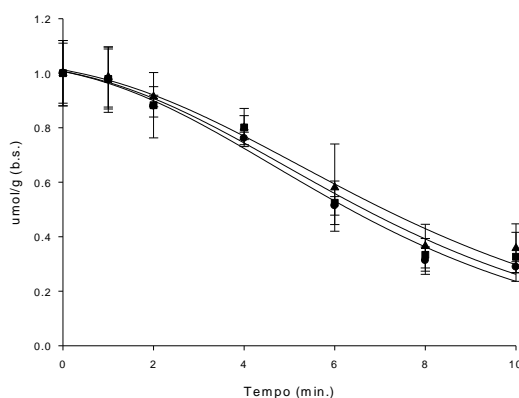


Figure 3 - Loss of thiosulfinates contents in garlic at different times and blanching conditions. (●) Steam at 100 °C; (■) Water at 90 °C (▲); Water at 80 °C. Gompertz model (→).

Color changes

For fresh garlic, the rectangular coordinates L_0^* , a_0^* and b_0^* were 69.44 ± 0.42 ; -3.80 ± 0.08 ; and 17.93 ± 0.29 , respectively, and are close to those values found by Fante, & Noreña (2012), which were 62.55 ± 0.81 , -3.45 ± 0.06 and 21.61 ± 0.46 .

Ahmed & Shivhare (2001) studied garlic paste and found values of 69.37, -3.25 and 15.95 for L_0^* , a_0^* and b_0^* .

Table 1 shows the different values obtained for these parameters during blanching in steam and in water at 80 to 90 °C for different times. The parameter L^* increased with blanching time for all treatments, with no significant difference ($p > 0.05$) from 8 minutes for all temperatures. At the end of the blanching period, the values were 73.37 ± 1.33 ; 73.47 ± 0.35 ; and 73.80 ± 0.24 for blanching in steam and water at 80 to 90 °C, respectively. There was no significant difference ($p < 0.05$) for the parameter L^* with increasing temperature.

The parameters a^* and b^* significantly decreased ($p < 0.05$) with blanching time for all temperatures, exhibiting more greenish ($-a^*$) and more bluish samples ($-b^*$). Ahmed & Shivhare (2001) studied blanching of garlic paste in water at 70 to 90 °C and observed that the samples became more bluish and greenish as the temperature increased.

The *Hue* value was 101.90 ± 0.40 in fresh garlic. There was a significant increase ($p < 0.05$) of *Hue* value after blanching, indicating displacement to an angle of 180 ° ($-a^* = \text{green}$). The samples became significantly ($p < 0.05$) more greenish with increasing temperature, and this was also observed for the parameter a^* . Similar findings for L , a^* , b^* and *Hue* were also reported by Fante & Noreña (2012), who studied blanching of garlic in steam at 100 °C and water blanching at 80 to 90 °C.

The *Chroma* value of the fresh garlic was 18.33 ± 0.27 , which decreased significantly ($p < 0.05$) with blanching time. As the blanching temperature increased, the samples became significantly ($p < 0.05$) more bluish, which was also observed for the b^* parameter.

The browning index (BI) of fresh garlic was 24.67 ± 0.45 , decreasing with blanching time, being significantly ($p < 0.05$) lower at higher temperatures. Fante & Noreña (2012) reported a 93.53% reduction of PPO activity during four minutes of steam blanching, once this enzyme is responsible for the formation of brown products from the oxidative polymerization of quinones (Schweiggert, Schieber, & Carle, 2005). For the total color variation (ΔE), a significant increase ($p < 0.05$) was observed with increasing blanching temperature, indicating that the largest variation in color of the standard sample (fresh garlic) occurred in the steam blanching at 100°C from 8 minutes. Ismail & Revathi (2006) studied peppers purée submitted to water blanching at 90 to 100°C for 10 min and also found that ΔE increased with increasing temperature.

Table 1 – Color parameters for garlic at different times and blanching conditions

Tempo de branqueamento (min^{-1})	L^*	a^*	b^*	Hue	Chroma	IE	ΔE
Alho fresco	69.44 ± 0.42	-3.80 ± 0.08	17.93 ± 0.29	101.90 ± 0.40	18.33 ± 0.27	24.67 ± 0.45	
<i>Branqueamento em vapor (100°C)</i>							
1	$71.22 \pm 1.03^{\text{aA}}$	$-4.05 \pm 0.31^{\text{aA}}$	$10.40 \pm 0.34^{\text{aA}}$	$111.85 \pm 1.95^{\text{aA}}$	$11.29 \pm 0.26^{\text{aA}}$	$10.99 \pm 0.64^{\text{Aa}}$	$7.69 \pm 0.21^{\text{aA}}$
2	$71.99 \pm 0.64^{\text{abA}}$	$-4.12 \pm 0.02^{\text{aA}}$	$10.25 \pm 0.34^{\text{aA}}$	$111.64 \pm 0.65^{\text{aA}}$	$11.06 \pm 0.32^{\text{aA}}$	$10.48 \pm 0.61^{\text{Aa}}$	$8.24 \pm 0.46^{\text{bA}}$
4	$72.49 \pm 1.51^{\text{bcA}}$	$-4.18 \pm 0.05^{\text{aA}}$	$10.15 \pm 0.05^{\text{aA}}$	$112.53 \pm 0.28^{\text{bA}}$	$10.98 \pm 0.05^{\text{bA}}$	$10.29 \pm 0.24^{\text{Ba}}$	$8.44 \pm 0.71^{\text{bA}}$
6	$73.34 \pm 1.71^{\text{cA}}$	$-4.27 \pm 0.29^{\text{bA}}$	$9.45 \pm 0.04^{\text{bA}}$	$114.87 \pm 1.40^{\text{cA}}$	$10.35 \pm 0.15^{\text{cA}}$	$8.95 \pm 0.49^{\text{Ca}}$	$9.38 \pm 0.57^{\text{cA}}$
8	$73.38 \pm 0.45^{\text{cA}}$	$-4.37 \pm 0.45^{\text{bA}}$	$8.91 \pm 0.03^{\text{cA}}$	$116.04 \pm 0.16^{\text{dA}}$	$9.92 \pm 0.03^{\text{dA}}$	$8.11 \pm 0.04^{\text{Ca}}$	$9.88 \pm 0.17^{\text{cA}}$
10	$73.80 \pm 0.24^{\text{cA}}$	$-4.52 \pm 0.08^{\text{cA}}$	$8.45 \pm 0.12^{\text{cA}}$	$118.44 \pm 0.68^{\text{eA}}$	$9.60 \pm 0.08^{\text{dA}}$	$7.22 \pm 0.21^{\text{dA}}$	$10.47 \pm 0.01^{\text{dA}}$
<i>Branqueamento em água (90°C)</i>							
1	$70.06 \pm 1.36^{\text{aA}}$	$-4.01 \pm 0.10^{\text{aA}}$	$11.17 \pm 0.46^{\text{aB}}$	$109.37 \pm 0.62^{\text{aB}}$	$11.81 \pm 0.45^{\text{aB}}$	$12.29 \pm 0.81^{\text{Ab}}$	$7.08 \pm 0.60^{\text{aB}}$
2	$71.96 \pm 1.22^{\text{bA}}$	$-4.09 \pm 0.05^{\text{aA}}$	$10.74 \pm 0.21^{\text{bB}}$	$110.91 \pm 0.40^{\text{bB}}$	$11.48 \pm 0.20^{\text{bB}}$	$11.49 \pm 0.23^{\text{Bb}}$	$7.61 \pm 0.18^{\text{bB}}$
4	$71.99 \pm 0.67^{\text{bA}}$	$-4.14 \pm 0.09^{\text{bA}}$	$10.47 \pm 0.32^{\text{bB}}$	$111.74 \pm 0.42^{\text{cB}}$	$11.23 \pm 0.32^{\text{cB}}$	$10.81 \pm 0.47^{\text{cB}}$	$8.10 \pm 0.41^{\text{cB}}$
6	$73.13 \pm 0.34^{\text{cA}}$	$-4.23 \pm 0.01^{\text{cA}}$	$9.68 \pm 0.06^{\text{cB}}$	$113.55 \pm 0.18^{\text{dB}}$	$10.56 \pm 0.05^{\text{dB}}$	$9.46 \pm 0.08^{\text{Db}}$	$9.01 \pm 0.12^{\text{dB}}$
8	$73.32 \pm 0.19^{\text{cA}}$	$-4.31 \pm 0.09^{\text{cB}}$	$9.26 \pm 0.06^{\text{dB}}$	$114.95 \pm 0.18^{\text{eB}}$	$10.21 \pm 0.07^{\text{eB}}$	$8.75 \pm 0.09^{\text{Db}}$	$9.48 \pm 0.10^{\text{dB}}$
10	$73.47 \pm 0.35^{\text{cA}}$	$-4.45 \pm 0.05^{\text{cB}}$	$8.82 \pm 0.06^{\text{cB}}$	$116.96 \pm 0.39^{\text{fB}}$	$9.87 \pm 0.05^{\text{fB}}$	$7.78 \pm 0.10^{\text{Eb}}$	$9.97 \pm 0.10^{\text{dB}}$
<i>Branqueamento em água (80°C)</i>							
1	$69.67 \pm 0.64^{\text{aA}}$	$-3.94 \pm 0.06^{\text{aB}}$	$12.44 \pm 0.47^{\text{aC}}$	$107.53 \pm 0.77^{\text{aC}}$	$13.06 \pm 0.44^{\text{aC}}$	$14.78 \pm 0.80^{\text{Ac}}$	$5.49 \pm 0.48^{\text{aC}}$
2	$70.56 \pm 0.30^{\text{bA}}$	$-4.01 \pm 0.05^{\text{aB}}$	$11.48 \pm 0.30^{\text{bC}}$	$109.28 \pm 0.55^{\text{bC}}$	$12.16 \pm 0.28^{\text{bC}}$	$12.96 \pm 0.54^{\text{Bc}}$	$6.51 \pm 0.33^{\text{bC}}$
4	$71.14 \pm 0.58^{\text{cA}}$	$-4.11 \pm 0.03^{\text{aB}}$	$10.95 \pm 0.14^{\text{cC}}$	$110.65 \pm 0.24^{\text{cC}}$	$11.71 \pm 0.14^{\text{cC}}$	$11.72 \pm 0.21^{\text{Cc}}$	$7.38 \pm 0.17^{\text{cC}}$
6	$71.82 \pm 0.58^{\text{cA}}$	$-4.18 \pm 0.05^{\text{aB}}$	$10.45 \pm 0.17^{\text{cC}}$	$111.83 \pm 0.47^{\text{dC}}$	$11.28 \pm 0.15^{\text{dC}}$	$10.80 \pm 0.23^{\text{dC}}$	$7.86 \pm 0.13^{\text{cC}}$
8	$73.23 \pm 0.74^{\text{dA}}$	$-4.28 \pm 0.04^{\text{bB}}$	$9.81 \pm 0.13^{\text{dC}}$	$113.65 \pm 0.27^{\text{eC}}$	$10.70 \pm 0.12^{\text{eC}}$	$9.53 \pm 0.12^{\text{Ec}}$	$8.97 \pm 0.20^{\text{dC}}$
10	$73.37 \pm 1.33^{\text{dA}}$	$-4.36 \pm 0.21^{\text{bB}}$	$9.06 \pm 0.34^{\text{dC}}$	$114.63 \pm 1.69^{\text{fC}}$	$10.05 \pm 0.27^{\text{fC}}$	$8.39 \pm 0.83^{\text{Fc}}$	$9.73 \pm 0.66^{\text{eC}}$

Values expressed as mean \pm standard deviation.

Capitalized letters in the same column and the same temperature indicate no significant difference between times ($p > 0.05$).

Equal uppercases at the same column indicate no significant difference between the different temperatures ($p > 0.05$).

Degradation kinetics of antioxidant activity

Estimation of kinetic parameters for the antioxidant activity followed the fractional conversion model (Eq.7), which provided a good fit of the data, with R^2 values greater than 0.94, and MSE values less than 0.87 (Table 2). It is observed that the rate constant ($k \text{ min}^{-1}$) increased significantly ($p < 0.05$) with temperature, from 0.243 to 1.255 min^{-1} . The adjustments curves are shown in Figure (2). The temperature dependence on the rate constant was defined by the Arrhenius equation (Eq. (8)), resulting in an activation energy value of $65.12 \text{ kJ/mol}^{-1}$, with a correlation coefficient of 0.98. High activation energy value indicates a strong temperature dependence, which means that the reaction takes place very slowly at lower temperatures, but relatively fast at higher temperatures.

Jaiswal, Gupta and Abu-Ghannam (2012) studied the degradation kinetics of the antioxidant activity of garbage at 80 to 100 °C, and observed that increasing blanching temperature k values (min^{-1}) increased from 0.269 to 0.414 min^{-1} , with activation energy of 22.37 kJ/mol . Sampedro, Navarrete, and Fan (2013) studied the thermal inactivation kinetics of pectin methyl esterase and peroxidase on the antioxidant capacity of grape jelly processed by heat treatment (45-75 °C) and high pressure (550-700 MPa), and applied the fractional conversion kinetic model. The authors reported that the degradation rate constant ($k \text{ min}^{-1}$) decreased with increasing temperature, but there was no significant difference in antioxidant activity ($p > 0.05$).

Table 2 - Estimation of kinetic parameters, corresponding regression coefficients, and mean square error for the degradation of the antioxidant activity under different blanching conditions.

Temperature (°C)	A_{∞}	A_0	k (min ⁻¹)	R^2	MSE
Water 80	8.439±1.48	16.334±0.78	0.243±0.119 ^a	0.94	0.874
Water 90	6.884±0.56	16.667±0.76	0.507±0.117 ^b	0.97	0.801
Steam 100	6.861±0.44	16.962±0.87	1.255±0.317 ^c	0.96	0.882

Values expressed as mean ± standard deviation.

Different letters in the same column indicate a significant difference ($p < 0.05$).

Degradation kinetics of thiosulfinates

The concentration of thiosulfinates is considered an indicator of garlic flavor intensity (Amagase, Petesch, Matsuura, Kasuga, & Itakura, 2001). The characteristic flavor (pungency) or aroma of garlic is due to volatile matter, which mainly consists of sulfur compounds. When garlic cloves are crushed, the cells rupture and release the enzyme alliinase from vacuoles, which meets alliin present in the vegetable tissue, converting it into allicin that decompose rapidly in many sulphurous substances (Koch & Lawson, 1996).

When zero order and first order models were used to study the losses of thiosulfinates, the experimental data did not fit well to these models, resulting in correlation coefficients below 0.90. Ertekin & Gedik (2005) mentioned that to describe the degradation kinetics of thiosulfinates different mathematical models were needed, due to the complexity of the reactions involved in the deterioration and variability inherent in the product.

The results from the equations using the modified logistic and Gompertz model (Eq. 9 and 10) reparameterized Gompertz (Eq. 11) and Weibul equation (Eq.12) in relation to the kinetic parameters, and the determination coefficients of the thiosulfinates degradation under different blanching conditions are shown in Table 3. It

can be seen that the models showed a similar regression analysis, measured by MSE values and R^2 varying from 0.96 to 0.99, indicating that the models describe the data satisfactorily. There was also an increase in the reaction rate constants ($k \text{ min}^{-1}$) with increasing temperature for all the models employed.

The modified Gompertz model showed the best fit to the data with R^2 values greater than 0.98 and MSE values ranging from 0.04 to 0.05. The rate constant ($k \text{ min}^{-1}$) increased significantly ($p < 0.05$) with the temperature. The adjustment curve is shown in Figure 3. The temperature dependence and the degradation rate constant of thiosulfinates was related to the Arrhenius equation (Eq. (8)), and the result of the activation energy was 5.68 kJ/mol, with a correlation coefficient of 0.99. Low values of activation energy indicate that thiosulfinates are sensitive to high temperatures (Jaiswal, Gupta, & Abu-Ghannam, 2012). Ilic, Nikolic Nikolic, Stankovic, Stanojevic, & Cakic (2011) reported that the activation energy of the decomposition of allicin was 14.7 kJ/mol.

Ertekin and Gedik (2005) studied the degradation of thiosulfinates in onion slices during drying at various temperatures from 50 to 75 °C and different air velocities (0.6 to 1.5m/s), and found losses of thiosulfinates with increasing drying temperature; however, thiosulfinates concentrations were not influenced by the rate of the drying air. The kinetic model that best fit the data was the second order, with R^2 values ranging from 0.90 to 0.99, with activation energy of 48.05 kJ/mol. The (Eq. 9 and 10) (Eq. 11)

Table 3 - Kinetic parameters of the modified logistic and Gompertz model, reparameterized Gompertz and Weibull model for degradation of thiosulfates. Quality Indicators of the regression, R^2 and MSE.

Model	Temperature(°C)	A	B	$k (min^{-1})$	R^2	MSE
Modified Gompertz	water 80	1.051±0.08	1.189±0.373	0.229±0.03 ^a	0.98	0.048
	water 90	1.045±0.09	1.192±0.428	0.243±0.04 ^b	0.97	0.056
	steam 100	1.047±0.07	1.179±0.326	0.254±0.03 ^c	0.99	0.043
Modified Logistic	water 80	1.246±0.218	1.529±0.826	0.269±0.07 ^a	0.98	0.052
	water 90	1.245±0.247	1.507±0.913	0.283±0.084 ^b	0.97	0.060
	steam 100	1.248±0.187	1.514±0.694	0.298±0.066 ^c	0.98	0.047
Gompertz Re parameterized	Temperature (°C)	$\lambda (min)$	$kmáx (min^{-1})$	R^2	MSE	
	water 80	1.48±0.24	0.093±0.008 ^a	0.98	0.040	
	water 90	1.31±0.40	0.096±0.013 ^b	0.96	0.058	
	steam 100	1.18±0.28	0.097±0.009 ^c	0.98	0.040	
Weibull	Temperature (°C)	B	$k (min^{-1})$	R^2	MSE	
	water 80	1.631±0.202	0.111±0.0005 ^a	0.98	0.043	
	water 90	1.603±0.223	0.118±0.0005 ^b	0.97	0.051	
	steam 100	1.599±0.167	0.125±0.005 ^c	0.98	0.040	

Values expressed as mean ± standard deviation.

Different letters in the same column indicate a significant difference ($p < 0.05$).

Kinetics of color parameters

The kinetic parameters and the quality indicators of regression R^2 values and MSE for the fractional conversion model can be seen in Table 5, with good fit of the data, and correlation coefficients greater than 0.96.

When the classical zero order and first order models were used for the parameters b^* , *Chroma* and browning index, the data did not fit well to these models, with correlation coefficients below 0.6 for the parameter b^* for the zero order model and below 0.68 for the first order model. For the coordinate *Chroma*, the correlation coefficients were below 0.7 for the zero order model and below 0.75 for the first order

model. For the browning index, the values found for the correlation coefficients were below 0.65 for the zero order and below 0.73 for the first order model. Skrede, Nilsson, Baardseth, Rosenfeld, Enersen, and Slindle (1997) reported that to describe the kinetics of color changes is not always possible to apply zero order or first order models, because these changes are not always due to Maillard reactions, but also due to heat destruction of the pigments in the sample. Experimental data related to the parameters a^* and L^* showed very small correlation coefficient (R^2), which does not fit to any of the models studied.

The rate constants for the parameters b^* , *Chroma* and browning index increased significantly with temperature and this dependency were defined by the Arrhenius equation (Eq. (8)) with activation energies of 31.42 kJ/mol ($R^2=0.99$), 32.66 kJ/mol ($R^2=0.95$) and 36.78 kJ/mol ($R^2=0.99$) for b^* , *Chroma* and browning index, respectively. High values of activation energy mean greater temperature sensitivity in relation to color degradation during thermal processing (Chutintrasri, & Noomhorm, 2007).

Gonçalves, Pinheiro, Abreu, Brandão, and Silva (2007) studied the kinetic models for pumpkin color changes during water blanching at 75-95 °C, and proposed a fractional conversion model; the authors found correlation coefficients around 0.92 with activation energies of 110.97 kJ/mol and 112.44 kJ/mol for the parameters b^* and *Chroma*, respectively. As described by Chutintrasri, and Noomhorm (2007) on the color degradation kinetics of cucumber paste during thermal processing, the activation energy was 77.92 kJ/mol for the browning index. Fante & Noreña (2012) used a first-order biphasic model, and estimated values of the activation energy of 67.40 and 202.81 kJ/mol for the labile and heat-resistant fractions of browning index of garlic subjected to different blanching conditions, respectively. The color degradation kinetics of coriander

leaf puree during heat treatment at 50 to 110 °C for 60 minutes using the fractional conversion model was studied. The kinetic constants increased with increasing temperature, with correlation coefficients above 0.95, and activation energy for the degradation of the parameter a^* of 29.30 kJ/mol (Ahmed et al., 2004).

Table 4 - Estimation of kinetic parameters, corresponding regression coefficients, and mean square error for the color parameters b^* , *Chroma* and browning index for different blanching conditions.

Temperature (°C)	A_∞	A_0	k (min^{-1})	R^2	MSE
<i>Parameter b^*</i>					
Water 80	10.248±0.266	17.864±0.518	1.097±0.206 ^a	0.98	0.52
Water 90	9.66±0.340	17.89±0.697	1.495±0.403 ^b	0.97	0.69
Steam 100	9.388±0.336	17.915±0.711	1.947±0.639 ^c	0.97	0.71
<i>Chroma</i>					
Water 80	10.925±0.335	18.255±0.647	1.071±0.260 ^a	0.96	0.65
Water 90	10.561±0.294	18.303±0.610	1.633±0.435 ^b	0.97	0.61
Steam 100	10.316±0.287	18.317±0.606	1.941±0.578 ^c	0.97	0.6
<i>Browning index</i>					
Water 80	10.006±0.686	24.45±1.28	0.930±0.221 ^a	0.96	0.962
Water 90	9.357±0.646	24.584±1.315	1.438±0.385 ^b	0.96	1.316
Steam 100	8.847±0.616	24.635±1.314	1.818±0.668 ^c	0.97	1.314

Values expressed as mean ± standard deviation.

Different letters in the same column indicate a significant difference ($p < 0.05$).

Multivariate analysis

The principal components analysis (PCA) was used to assess the correlation between color measurements (L^* , a^* , b^* , *Chroma* and BI), antioxidant activity and thiosulfates concentration for the different blanching conditions studied.

The results obtained from the PCA showed that all the original variables (color, antioxidant activity and thiosulfates) may be reduced to two principal components, representing 97.99% of the total variability of the results. The first principal component (PC1) accounted for 90.77% of variability and the second principal component (PC2) accounted for 22.7% of the data variance. PC1 was correlated with the parameter a^* , L^*

and *Hue*. The Pearson correlation (Table 5) shows a significant correlation ($p > 0.05$) between the rectangular coordinates a^* and L^* ($R = 0.96$). High correlation coefficient was observed also for the *Hue* cylindrical coordinate with the rectangular coordinates a^* ($R = 0.97$) and L^* ($R = 0.93$). As observed in Figure 4, a significant increase of *Hue* was observed after blanching, indicating displacement to an angle of 180° ($-a^*$ = green). Kilimann, Hartmann, Delgado, Vogel, and Gänzle (2006) found that variables located in the same quadrant are highly correlated.

The second principal component (PC2) was correlated with *Chroma*, b^* , BI, antioxidant activity and thiosulfinates, and a reduction of *Chroma* values was observed during blanching, leading to more bluish samples ($-b^*$). The antioxidant activity and the browning index also decreased with increasing time and blanching temperature. The Pearson correlation shows a positive correlation between the parameter *Chroma* and the rectangular coordinate b^* ($R = 0.99$), browning index ($R = 0.99$) and antioxidant activity ($R = 0.93$). The parameter b^* showed a significant correlation with the browning index ($R = 0.99$) and antioxidant activity ($R = 0.93$), and the antioxidant activity was positively correlated with the browning index ($R = 0.94$).

The antioxidant activity of garlic is attributed to phenolic compounds, such as quercetin and thiosulfinates (Lanzoti, 2006). In our study, we found a positive correlation ($p < 0.05$) between the antioxidant activity and thiosulfinates ($R = 0.76$), and the antioxidant activity and thiosulfinates contents decreased with increasing blanching time. Yin & Cheng (1998) studied the antioxidant activity of garlic and observed decreased antioxidant activity that was related to a decrease of thiosulfinates contents. It is suggested that the antioxidant activity was not only due to thiosulfinates but also due to other compounds that provide antioxidant activity in garlic, such as phenolics, which has not been evaluated in this study. Lawson, Wood & Hughes (1991) observed a

reduction in antioxidant activity of garlic when subjected to blanching due to loss of phenolic compounds. Willet (1994) reported that phenolic compounds also contribute to the antioxidant activity of garlic. Yang, Meyers, Heide, and Liu (2004) in a study on the antioxidant activity of onions, reported the strong correlation between the content of phenolic compounds and the antioxidant activity.

Table 5 - Pearson correlation coefficients between the parameters color, antioxidant activity and garlic thiosulfinates under different blanching conditions.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>H*</i>	<i>C*</i>	<i>B.I.</i>	Antioxidant Activity	Thiosulfinates
<i>L*</i>	1.000							
<i>a*</i>	0.9563	1.000						
<i>b*</i>	0.8462	0.8808	1.000					
<i>H*</i>	0.9340	0.9691	0.9622	1.000				
<i>C*</i>	0.8352	0.8691	0.9996	0.9549	1.000			
<i>B.I.</i>	0.8516	0.8846	0.9998	0.9639	0.9993	1.000		
Antioxidant Activity	0.9294	0.9214	0.9328	0.9699	0.9262	0.9346	1.000	
Thiosulfinates	0.9049	0.9214	0.6882	0.8259	0.6728	0.6939	0.7610	1.000

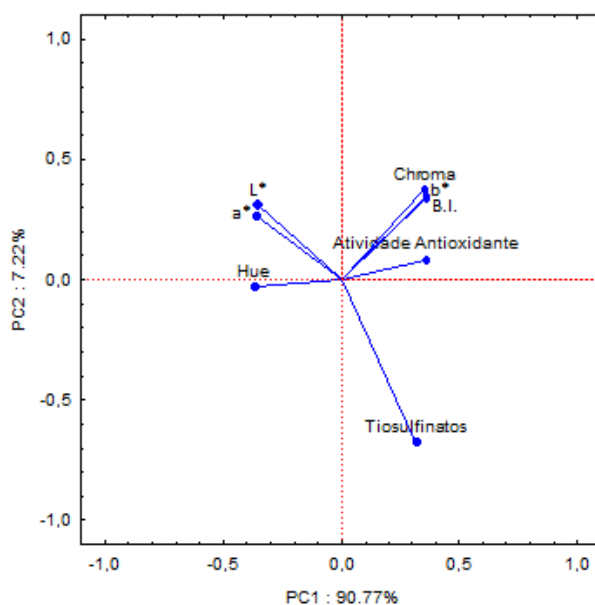


Figure 4 – Principal components analysis for garlic under different blanching conditions: color parameters (*L**, *a**, *b**, Hue, *Chroma* and IE), antioxidant activity and thiosulfinates.

As can be seen in Figure 5, all blanching treatments differed strongly of fresh garlic, located in the right upper quadrant. Furthermore, the bleached samples by the different treatments could be divided into three different groups: the first shows a strong correlation between the steam blanching for 6, 8 and 10 minutes and water blanching at 90 and 80 °C. The second shows a strong correlation among the steam blanching for 1, 2 and 4 minutes, the water blanching at 80 °C for 2 to 4 minutes and water blanching at 90 °C for 4 minutes. For the third group, there is a correlation among water blanching at 90 °C for 1 and 2 minutes and water blanching at 80 °C for 1 minute.

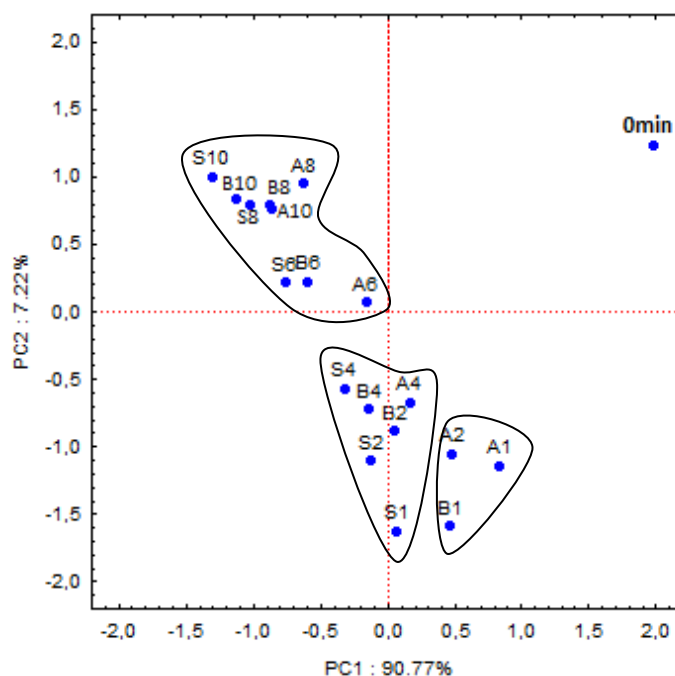


Figure 5 - Principal Component Analysis for garlic under different blanching conditions. (S1, S2, S4, S6, S8 and S10) = Steam blanching at 100 ° C for 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes; (A1, A2, A4, A6, A8, A10) = Water blanching at 90 ° C for 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes (B1).

To better understand the relationships between samples, cluster analysis was also performed. In this analysis, we repeated the formation of groups as described in the principal component analysis, which can be seen in the dendrogram (Figure 6). Both in

clusters, as in the biplot graph, the shortest distances represent the highest similarity; thus, the samples belonging to the same group are strongly correlated.

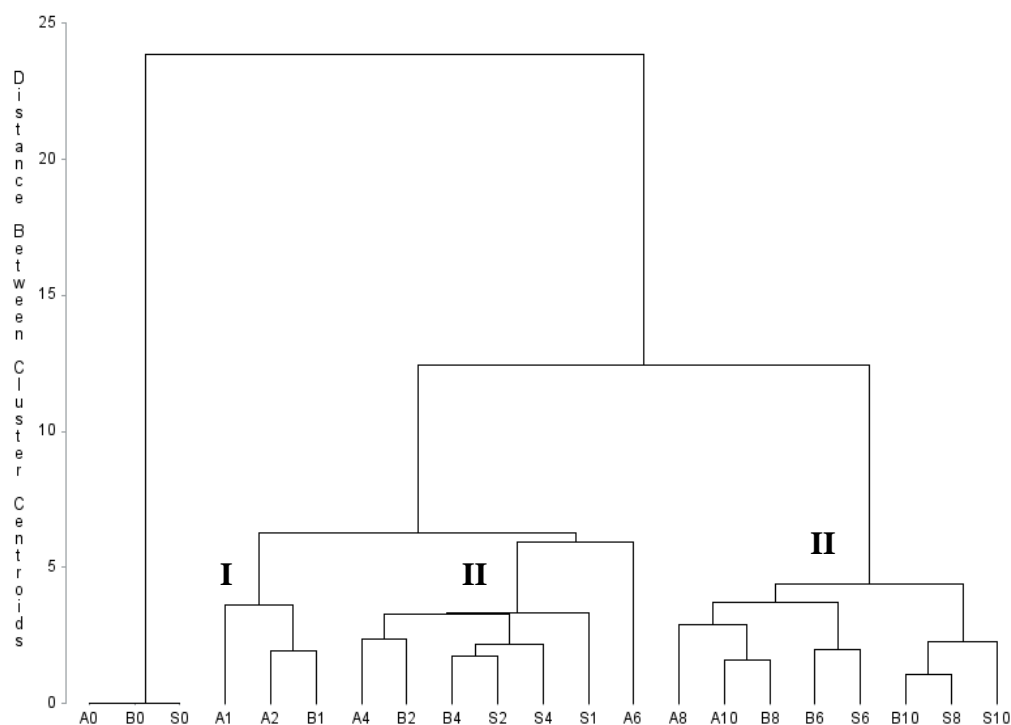


Figure 6 - Garlic clustering dendrogram under different blanching conditions: steam blanching at 100 ° C (S) Water blanching at 90 ° C (A), and Water blanching at 80 ° C (B). Subscripts 0, 1, 2, 4, 6, 8 and 10, correspond to times 0, 1, 2, 4, 6, 8 and 10 min, respectively.

The initial sample corresponds to fresh garlic. Group I is formed by the treatments A1, A2 and B1. Group II is in turn constituted by the treatments A4, B2, B4, S2, S4 and S1. Group III consists of the following treatments A6, A8, A10, B8, B6, B10, S6, S8 and S10. As can be seen, the similarity and the small distance between the treatments corresponded to Groups I and II, whose blanching times were less than 4 minutes. During this time, significant losses of quality factors such as antioxidant activity and thiosulfinates were observed. Group III, with times higher than 6 minutes, also indicated loss of quality factors, but it was found that after this time the antioxidant activity and thiosulfinates levels remained stable (Figure (2) and (3)).

Cavagnaro, Camargo, Galmarini, and Simon (2007) studied the effect of garlic processing on the thiosulfinates content. The authors observed that the enzyme alliinase can be inactivated by heat, and the thiosulfinates contents of macerated garlic at 100 °C for 20 minutes decreased significantly until 6 minutes, then the concentration remained stable, which significantly reduced its biological activity. Fante & Noreña (2012) reported that the best condition was the blanching steam at 100 °C for 4 minutes, which resulted in loss of activity of 93.53%, 92.15% and 81.96% for peroxidase, polyphenoloxidase and inulinase respectively . In our study, significant losses of antioxidant activity and thiosulfinates were observed until 4 minutes of blanching, and remained stable after 6 minutes, which is consistent with the dendrogram shown in Figure 6, in which the Group III is formed by times higher than 6 minutes for all three temperatures.

CONCLUSIONS

The antioxidant activity and the thiosulfinates concentration decreased with blanching time and temperature. The rate constants for the loss of thiosulfinates and antioxidant activity (estimated by the modified Gompertz model and fractional conversion, respectively) increased with blanching temperature, with activation energies of 5.68 and 65.12 kJ / mol, respectively. For the kinetics of the color parameters b^* , *Chroma* and browning index the fractional conversion model was used, in which the rate constants increased with blanching temperature, with activation energies of 31.42, 32.66 and 36.78 kJ / mol, respectively.

The blanching caused significant changes in the rectangular coordinates L^* , a^* and b^* . The parameter L^* increased with increasing blanching time, and the samples became clearer. The parameters a^* and b^* decreased with blanching time for all treatments, with more greenish and bluish samples. The browning index decreased with increasing blanching time and with temperature. The results of total color difference (ΔE) indicated that the largest color difference, relative to the sample in natura, occurred after steam blanching at 100 ° C from 8 minutes.

The antioxidant activity did not show significant differences after 6 minutes of steam blanching and from 8 minutes of water blanching at 90 ° C and 80 ° C. Regarding the thiosulfinates concentration, there was no significant difference after 8 minutes of blanching for all temperatures. The multivariate analysis allowed concluding that thiosulfinates concentration and antioxidant activity remained stable after six minutes of blanching.

Bibliography

- Agüero, M. R., Ansorena, S. I., & ROURA, C. E. (2008). Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *Food Science and Technology*, 41, 401–407.
- Ahmed, J. S., & Shivhare, U. S. (2001). Thermal Kinetics of Color Change, Rheology, and Storage Characteristics of Garlic Puree/Paste. *Sensory and Nutritive Qualities of Food*, 66, 753-757.
- Ali, M., Al-Qattan, K. K., Al-Enezi, F., Khanafer, R. M. A., Mustafa, T. (2000). Effect of allicin from garlic powder on serum lipids and blood pressure in rats fed with a high cholesterol diet. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 62, 253–259.
- Amagase, H. P., Petesch, B. L., Matsuura, H., Kasuga, S., & Itakur , Y. (2001). Intake of garlic and its bioactive components. *Journal of Nutrition*, 131, 955-962.
- Amagase, H. & Milner, J. (1993) Impact of various sources of garlic and their constituents on 7,12-dimethylbenz[a]anthracene binding to mammary cell DNA. *Carcinogenesis*. 14, 1627–1631.
- Amin, I. &. (2005). Effect of different blanching time on antioxidant properties in selected cruciferous vegetables. *Journal of Science Food and Agriculture* , v.85, p. 2314–2320.
- Ancos, B., Cano, P. M., Hernandez, A., & Monreal, M. (1999). Effects of microwave heating on pigment composition and color of fruit purees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 663–670.
- Bahçeci, K.S., Serpen, A., Gökmen, V., Acar, J., (2005). Study of lipoxigenase and peroxidase as indicator enzymes in green beans: change of enzyme activity,

- ascorbic acid and chlorophylls during frozen storage. *Journal of Food Engineering*, 66, 187–192.
- Banerjee, S. K., Mukherjee, P. K., & Maulik, S. K. (2003). Garlic as an antioxidant: The good, the bad and the ugly. *Phytotherapy Research*, 17, 97–106.
- Block E., Naganathan, S., Putman, D., & Zhao, S. (1993). Organosulfur chemistry of garlic and onion: Recent results. *Department of Chemistry, State University of New York at Albany*, 65, 625-632.
- Block E., Putman, D., & Zhao, S. (1992). Allium chemistry: GC-MS analysis of thiosulfinates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive, and Chinese chive. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 243-2438.
- Block, E., Ahmad, S., Catalfamo, J. L., Mahendra, K. J., & Castro, R. A. (1986). Antithrombotic organosulfur compounds from garlic: Structural, mechanistic, and synthetic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 7045–7055.
- Borek, C. (2001). Antioxidant health effects of aged garlic extract: recent advances on the nutritional effects associated with the use of garlic as supplement. *Journal of Nutrition*, 131, 1010-1015.
- Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., Goran, A., & Igetic, R. (2008). Phenolics as antioxidants in garlic (*A. sativum L., Alliaceae*). *Food Chemistry*, 111, 925–929.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Journal Science and Technology*, v. 28, 25–30.
- Brewer, S. (2001). Sounding of about cholesterol. *World of Food Ingredients*, 8, 30–31.
- Cavagnaro P. F., Camargo A., Galmarini C. R., & Simon P. W. (2007). Effect of cooking on garlic (*Allium sativum L.*) antiplatelet activity and thiosulfinates content. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 55, 1280-1288.

- Cavalieri, E. L., & Rogan, E. (1992). The approach to understanding aromatic hydrocarbon carcinogenesis. The central role of radical cations in metabolic action. *Pharmacological Therapy*, 55, 183-199 .
- Chaverri, J., Campos, N. O., Bustos, A. B., & Ibarra, O. M. (2006). Reactive oxygen species scavenging capacity of different cooked garlic preparations. *Life Sciences*, 78, 761–770.
- Chutintrasri, B., & Noomhorm, A.. (2007). Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *Swiss Society of Food Science and Technology*, 40, 300-306.
- Fante, L., & Noreña, Z. P. (2011). Study of the enzymatic inactivation and changes in color of garlic (*Allium sativum* L.) treated under different blanching conditions. *Journal of Food Engineering*. 108, 436-443.
- Farhath, K. (1997). Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 61, 1482–1485.
- Galgano, E., Favati, E, Caruso, M., Pietrafesa, A., & Natella, S. (2007). The influence of processing and preservation on the retention of health-promoting compounds in broccoli. *Journal Food Science*, 72, 130-135.
- Gonçalves, E. M. Pinheiro, J., Abreu, M., Brandão, T. R. S., & Silva, C. L. M.. (2007). Modelling the kinetics of peroxidase inactivation, colour and texture changes of pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) during blanching. *Journal of Food Engineering*, 81, 693–701.
- Hirsch K., Danilenko M., Giat J., Miron T., Rabinkov A., Wilchek M., Mirelman D., Levy J., & Sharoni Y. (2000). Effect of purified allicin, the major ingredient of freshly crushed garlic, on cancer cell proliferation. *Nutrition and Cancer*, 38, 245–254.

- Holub B. J., Arnott K., Davis J-P., Nagpurkar A., & Peschell J. (2002). Organosulfur compounds from garlic. In: Shi J, Mazza G, Maguer M L (ed) *Functional Foods*. Washington; 2, 213-79.
- Ichikawa, M., Ide, N., Yoshida, J., Yamaguchi, H., & Ono, K. (2006). Determination of seven organosulfur compounds in garlic by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1535–1540.
- Igual, M., Sampedro, F., Navarrete, N., & Fan, X. (2013). Combined osmodehydration and high pressure processing on the enzyme stability and antioxidant capacity of a grapefruit jam. *Journal of Food Engineering*, 114, 514–521.
- Ilić, P. D., Nikolić, D. V., Nikolić, B. L., Stanković, Z. M., Stanojević, P. L., Cakić, D. M. (2011). Allicin and related compounds: biosynthesis, synthesis and pharmacological activity. *Facta universitatis. Series: Physics, Chemistry and Technology*, 9, 9 - 20
- Ismail, A., Marjan, Z., & Foong, C. (2004). Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. *Food Chemistry*, 87, 581-586.
- Ismail, N., & Revathi, R. (2006). Studies on the effects of blanching time, evaporation time, temperature and hydrocolloid on physical properties of chili (*Capsicum annum* var kulai) puree. *Food Science and Technology*, 39, 91–97.
- Jaiswal, K. A., Gupta, S., Ghannam, N. (2012). Kinetic evaluation of colour, texture, polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment. *Food Chemistry*, 131, 63–72.
- Kang, N. S., Moon, E. Y. Cho, C. G., & Pyo, S. (2001). Immunomodulating effect of garlic component, allicin, on murine peritoneal macrophages. *Nutrition Research*, 21, 617–626.

- Kaymak-Ertekin F., & Gedik, A. (2005). Kinetic modelling of quality deterioration in onions during drying and storage. *Journal of Food Engineering*, 68, 443-453.
- Kilimann, K. V., Hartmann, C., Delgado, A., Vogel, R. F., & Gänzle, M. G. (2006). Combined high pressure and temperature induced lethal and sublethal injury of *Lactococcus lactis* – application of multivariate statistical analysis. *International Journal of Food Microbiology*, 109, 25–33.
- Kim, S., Kubota, K., & Kobayashi, A. (1997). Antioxidant activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic.. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 1482-1485.
- Koch, H. P., & Lawson, L. D. (1996). Garlic: The Science and Therapeutic Application of *Allium sativum* L. and Related Species. *Williams & Wilkins, Baltimore* .
- Krest, I., Glodek, J., & Keusgen. (2000). Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some *Allium* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3753–3760.
- Krest, I. (2001). Gender may effect the action of garlic oil on plasma cholesterol and glucose levels of normal subjects. *Journal of Nutrition*, 131, 1471–1478.
- Lanzotti, V. (2006). The analysis of onion and garlic. *Journal of Chromatography A*, 1112, 3–22.
- Lawson, L. D., Wang, J. Z., & Papadimitriou, D. (2001). Allicin release under simulated gastrointestinal conditions from garlic powder tablets employed in clinical trials on serum cholesterol. *Planta Medica*, 67, 13-18.
- Lawson, L., Han, J., Han, G., & Han, P. (1995). A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfinates. *Analytical Biochemistry*, 225, 157–160.
- Lawson, L. D.; Wood, S. G.; Hughes, B. G. (1991). HPLC analysis of allicin and other thiosulfinates in garlic clove homogenates. *Planta Med*, 57, 263-270.

- Li, Y., Xu, S-Y., Sun, D-W. (2007). Preparation of garlic powder with high allicin content by using combined microwave–vacuum and vacuum drying as well as microencapsulation. *Journal of Food Engineering*, 83, 76–83.
- Lin C. H., & Chang C.Y. (2005). Textural change and antioxidant properties of broccoli under different cooking treatments. *Food Chemistry*, 46, 1018–21.
- Mayer, A. M. (2006). Polyphenol oxidases in plants and fungi: Going places? A review. *Phytochemistry*, 40, 2369-2373.
- Marfil, P. H. M., Santos, E. M., & Telis, V. R. N. (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *Food Science and Technology*, 41, 1642 e 1647.
- Miller, H. E., Rigelhof, F., Marquart, L., Prakash, A., & Kanter, M. (2000). Antioxidant content of whole grain breakfast cereals, fruits and vegetables. *Journal of the American College of Nutrition*, 19, 1–8.
- Miron, T., Rabinkov, A., Mirelman, D., Weiner, L., & Wilchek (1998). A Spectrophotometric Assay for Allicin and Alliinase (Alliin lyase) Activity: Reaction of 2-Nitro-5-thiobenzoate with Thiosulfinates. *Analytical Biochemistry*, 265, 317-325.
- Nakagawa S., Sumiyoshi, H., Masamoto, K., Kanezawa, A., Harada, H., Na-kagami, S., Date, S., Yokota, A., Nishikawa, M. & Fuwa, T. (1984) Acute and subacute toxicity tests of a ginseng and garlic preparation containing vitamin B 1 (*Leopin-five*). *Oyo Yakuri*. 27, 1133–1150.
- Ndiaye, C., Xu, S., & Wang, Z. (2009). Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Food Chemistry*, 113, 92–95.

- Nicoli, M. C., Anese, M., & Parpinel, M. (1999). Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Science Technology*, 10, 94-100.
- Pietta, P. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63, 1.035-1.042.
- Prasad, K., Laxdal, V. A., Yu, M., & Raney, B. L. (1996). Evaluation of hydroxyl radical-scavenging property of garlic. *Biochemistry*, 154, 55–63.
- Puupponen-Pimiä, R., Häkkinen, S. T., Aarni, M., Suortti, T., Lampi, A., Eurola, M., Piironen, V., Nuutila, A. M., & Oksman-Caldentey, K. (2003). Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1389–1402.
- Quintas, M., Brandão, T. R. S., & Silva, C. L. M. (2007). Modelling autocatalytic behaviour of a food model system-Sucrose thermal degradation at high concentrations. *Journal of Food Engineering*, 78, 537–545.
- Rahman K., & Lowe, G. M. (2006). Garlic and cardiovascular disease: a critical review. *Journal of Nutrition*, 136, 736–740.
- Rizvi, A. F., & Tong, C. H. (1997). Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. *Journal of Food Science*, 62, 1–7.
- Roy, M. K., Takenaka, M., Isobe, S., Tsushida, T. (2007). Antioxidant potential, anti-proliferative activities, and phenolic content in water-soluble fractions of some commonly consumed vegetables: effects of thermal treatment. *Food Chemistry*, 103, 106-114.
- Salvemini D., Botting, R. (1993). Modulation of platelet function by free radicals and free-radical scavengers. *Trends in Pharmacological Science*, 14, 36-42.

- Schweiggert, U. Schieber, A., Carle, R. (2005). Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 403–411.
- Siems, W. G., Scherat, T., Behrend, H., Brenke, R., Jakstadt, M., & Conradi, E. (1996). Influence of *Allium sativum* Linne on oxidative stress status: A clinical investigation. *Proceedings of the international symposium on natural antioxidants. Molecular mechanisms and health effects*, 188–195.
- Skrede, G., Nilsson, A., Baardseth, P., Rosenfeld, H. J., Enersen, G., & Slindle, E. (1997). Evaluation of carrot varieties for production of deep fried carrot chips-III. *Carotenoids. Food Research International*, 30, 73-81.
- Staba E. J., Lash L., & Staba J. E. (2001). A commentary on the effects of garlic extraction and formulation on product composition. *Journal of Nutrition*. 131, 1118-1119.
- Sun, M. K., Kubota, K., & Kobayashi, A. (1997). Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 1482–1485.
- Willett, C. W. (1994). Diet and health: what should we eat? *Science*, 264, 532-537.
- Wu, C. C., Sheen, L. Y., Cheen, H. W., Tsai, S. J., & Lii, C. K. (2001). Effects of organosulfur compounds from garlic oil on the antioxidation system in rat liver and red blood cells. *Food and Chemical Toxicology*, 39, 563–569.
- Yang, J., Meyers, K. J., Heide, V., & Liu, R. H. (2004). Varietal differences in phenolic content and antioxidant and antiproliferative activities of onions. *Food Chemistry*, 52, 6787-93.

- Yilmaz, Y., & Toledo, R. (2005). Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chemistry*, 93, 273–278
- Yin, M., & Cheng, W. (1998). Antioxidant activity of several Allium members. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 563–569.
- Zhang, D., & Hamazu, Y. (2004). Phenolics ascorbic acid carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. *Food Chemistry*, 88, 503-509.
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., & Riet, V. (1990). Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 1875–1881.

CAPÍTULO 3

**ESTUDO DA SECAGEM DO EXTRATO DE ALHO (*Allium sativum L.*) POR
SPRAY DRYING USANDO DIFERENTES AGENTES ENCAPSULANTES.**

Artigo a ser formatado e submetido para publicação na revista *International Journal of Food Science and Technology*.

ESTUDO DA SECAGEM DO EXTRATO DE ALHO (*Allium sativum* L.) POR *SPRAY DRYING* USANDO DIFERENTES AGENTES ENCAPSULANTES.

Tenisa Kinalski & Caciano Pelayo Zapata Noreña*

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura do ar de secagem (140 e 160°C) e da concentração dos agentes encapsulantes goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica (5 e 10%) sobre as características físico-químicas do alho em pó, produzido por *spray drying*. O produto final foi analisado quanto ao teor de umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, cor, distribuição do tamanho das partículas, microestrutura, teores de açúcares e tiosulfatos. Verificou-se que a presença de agente encapsulante aumentou a solubilidade dos pós, enquanto a higroscopicidade diminuiu com o aumento da concentração dos materiais de parede. Em relação à cor as amostras apresentaram-se ligeiramente esverdeadas e amareladas, e o índice de escurecimento aumentou significativamente com a temperatura sendo maior nas amostras sem encapsulantes. Ao empregar altas temperaturas durante a atomização observou-se que os teores de inulina diminuíram e glicose e frutose aumentaram devido a reação de decomposição térmica que levou a degradação das cadeias de inulina com o aumento da temperatura de secagem. A melhor retenção de tiosulfatos observada de 10.7 ± 0.03 $\mu\text{mol/g}$ (m.s.) foi para pós produzidos sem a adição de encapsulante a 140°C. Nas partículas de alho em pó os diâmetros médios foram próximos a $10\mu\text{m}$, apresentando formato esférico, superfície irregular com algumas concavidades, característico de amostras atomizadas.

Palavras-chave: Atomização, Alho em pó, Tiosulfatos, Inulina.

* Correspondência: Fax: +55-51-33087048; e-mail: czapatan@ufrgs.br.

Introdução

O alho (*Allium sativum* L.) é uma planta herbácea reconhecida pelas suas numerosas propriedades medicinais e culinárias (Block et al., 1993; Sacilik et al., 2005). Tem como principais constituintes químicos a alicina, carboidratos, ácido fosfórico e sulfúrico, proteínas e sais minerais (Rahman et al. 2006). É conhecido por possuir uma grande variedade de funções biológicas, tais como antimicrobiana (Kim et al., 1997; Krest et al., 2000), antitrombóticas (Block et al., 1986), anticancerígenas (Mousa, 2001), antioxidante (Farhath, 1997; Prasad et al., 1996; Siems et al, 1996;. Sun et al., 1997; Wu et al., 2001; Yin et al., 1998), melhora o sistema imunológico (Cheng et al, 1998.; Kang et al., 2001), bem como a capacidade para diminuir níveis séricos de lipídios e glicose (Brewer, 2001; Krest, 2001; Lawson et al., 2001) e pressão arterial (Ali et al., 2000).

Sugere-se que as propriedades benéficas do alho como atividade antibacteriana, antifúngica, antiparasitária contra uma vasta gama de microrganismos e ao nível de redução do colesterol e da pressão sanguínea (Miron et al., 1998), são atribuídas aos compostos organossulfurados (Ichikawa et al., 2006), particularmente aos tiosulfatos (R-S-S(O)-R), que contém na sua constituição enxofre (Koch et al., 1996). Bulbos de alho intactos contém compostos organossulfurados, γ -glutamilcisteínas e sulfóxidos de cisteína (principalmente aliina, que representa aproximadamente 80% dos sulfóxidos de cisteína no alho). Os sulfoxidos de cisteínas e as γ -glutamilcisteínas somam aproximadamente 95% do total de enxofre no alho fresco (Holub et al., 2002). Durante o plantio, a germinação e o armazenamento, apenas parte das γ -glutamilcisteínas são

gradualmente hidrolisadas e depois oxidadas para formarem os sulfóxidos de cisteína (alliina). No processamento do alho, a alliina [(+)-S-allyl-L-sulfóxido cisteína], rapidamente interage com a enzima alliinase, produzindo a alicina (dialil tiosulfonato), composto ativo mais comum no alho, responsável pelo odor pungente, cuja molécula instável e altamente reativa, rapidamente se decompõem em outros tiosulfonatos, tais como dialil sulfeto (DAS), dissulfeto de dialila (DADS) e dialil trissulfeto (DATS), ditiinas e ajoeno (Amagase et al., 2001).

Entre os carboidratos possui a inulina, que é constituída de uma mistura de polímeros e oligômeros superiores lineares de frutose. As unidades de β -D-frutofuranosil são mantidas entre si por ligações do tipo $\beta(2\rightarrow1)$, e possuem uma molécula de glicose na porção inicial de cada cadeia linear de frutose, a qual é unida por uma ligação do tipo $(\alpha1 - \beta2)$ (Roberfroid, 1993). Conforme Schorr-Galindo & Guiraud (1997) a molécula de inulina pode sofrer hidrólise parcial ou completa mediante o uso da enzima inulinase, presente de forma natural em plantas e microrganismos. Quando a inulina é parcialmente hidrolisada produz um conjunto extenso de diferentes compostos de estrutura F_n como: inulobiose (F_2), inulotriose (F_3) e inulotetraose (F_4) e, compostos GF_n , como: kestose (GF_2), nistose (GF_3) e frutofuranosil nistose (GF_4) os quais mantêm suas propriedades prebióticas (Ronkarta et al., 2007). A hidrólise completa resulta na formação de glicose e frutose (Roberfroid, 1999).

Esses oligossacarídeos não são hidrolisados pelas enzimas digestivas na primeira porção do intestino e como consequência disto não aumentam a glicemia e nem os níveis de insulina no sangue, sendo ideal para diabéticos (Leonel et al., 2006). A inulina é classificada como prebiótico e usada em grandes variedades de produtos alimentares por apresentar excelentes atributos tecnológicos como, substituto da gordura e da fibra alimentar (Roberfroid, 1993).

O alho desidratado ou em pó tem grande valor comercial e é usado como tempero ou ingrediente padrão em alimentos preparados e formulações (Pezzuti et al., 1997). No entanto, quando armazenado por longos períodos, os ingredientes ativos presentes no alho muitas vezes são degradados (Li et al., 2007). A fim de preservar os compostos organossulfurados presentes no alho em pó são utilizados materiais de parede, que além de prolongar a sua vida útil, podem resistir as condições humanas em relação ao pH do estômago; paralelo a isso, torna-se importante o uso de tratamentos tecnológicos específicos, como a inativação enzimática e a secagem (Figueira et al., 2004).

O processo de desidratação melhora a estabilidade dos alimentos, uma vez que reduz consideravelmente a atividade de água e minimiza as alterações físicas, químicas e microbiológicas durante o armazenamento (Hatamipour et al., 2007).

Neste contexto, a secagem por atomização pode ser uma alternativa no processo de produção de alho em pó. De acordo com Ré (1998), promove uma rápida evaporação da água, mantendo uma temperatura baixa no interior das partículas. Assim, pode ser usado para a secagem de alimentos sensíveis ao calor, resultando em pós com boa qualidade, baixa atividade de água e tornando mais fácil o transporte e armazenamento.

A tecnologia de encapsulação por *spray drying* é usada na indústria de alimentos com o propósito de proteger os ingredientes que são sensíveis à luz, oxigênio, perda de compostos voláteis, ou interação com outros ingredientes (Gouin, 2004; Kondo, 2001). Com essa técnica, o material de parede protege os compostos bioativos (Ahmed et al., 2010; Bakowska-Barczak & Kolodziejczyk, 2011). Shu et al., (2005) utilizou a secagem por pulverização para encapsular licopeno, Ersus & Yurdagel (2007) antocianinas, e Saénz et al. (2009) compostos fenólicos.

A goma arábica, fonte nativa de fibra solúvel, apresenta propriedades nutricionais excepcionais com benefícios à saúde, como seu efeito prebiótico, sua alta tolerância digestiva e seu impacto benéfico no índice glicêmico do produto final; possui baixo valor calórico e por ser não-cariogênica a torna adequada a diversas formulações de alimentos funcionais (bebidas, barras de cereais, produtos extrusados, etc.) (Badreldin et al., 2008). Destaca-se por ser um dos agentes encapsulantes mais comuns usados em técnicas de *spray-dryer*, tais como na secagem de sucos de abacaxi, melancia, acerola, manga, camu-camu e açaí (Dib Taxi et al., 2001; Righetto et al., 2003; Cano-Chauca et al., 2005; Gabas et al., 2007; Quek et al., 2007; Tonon et al., 2008), resultando em pós com baixo teor de umidade e atividade de água, bem como melhor solubilidade e menor higroscopicidade.

Outra fibra funcional de grande interesse por seus benefícios à saúde humana é a goma guar parcialmente hidrolisada (PHGG). Esta fibra solúvel é hidrolisada da goma guar, que é extraída do galactomanana (esperma da leguminosa *Cyanopsis tetragonolobus*). Tem ação como moduladora do trânsito intestinal, melhorando tanto a diarreia quanto a constipação intestinal; redutora da hiperglicemia pós-prandial e das concentrações de colesterol em indivíduos saudáveis e diabéticos, diminuindo a concentração intra-hepática de colesterol. Sua baixa viscosidade permite a sua utilização em cereais, sucos, shakes, iogurtes, farinha de substituições, sopas e como fonte de fibras em produtos de nutrição enteral (Yoon et al., 2006). A goma guar parcialmente hidrolisada pode ser adicionada em alimentos como fonte de fibra dietética. Estudos demonstram que a PHGG aumenta a produção de *Bifidobacterium* no intestino (Slavin et al., 2003). Em um estudo realizado por Maeda et al., (2012) investigou-se a administração de goma guar parcialmente hidrolisada em pacientes em diálise, os autores reportaram que a sua ingestão melhorou a constipação intestinal, o estado

nutricional e reduziu os níveis de ácido indoxylsulfúrico nos pacientes submetidos ao tratamento.

O objetivo do trabalho foi estudar a encapsulação do extrato de alho (*Allium sativum L.*), através da secagem por atomização, empregando goma arábica e goma guar parcialmente hidrolisada como material de parede. Foi avaliado a influência dos fatores temperatura de secagem e percentual do agente encapsulante. Os pós foram analisados em relação à umidade, atividade de água, cor, solubilidade, higroscopicidade, distribuição de tamanho de partícula, microestrutura, teor de açúcares e tiosulfinafos.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O alho (*Allium sativum L.*) proveniente da cidade de Flores da Cunha, no estado do Rio Grande do Sul, Brasil, foi adquirido diretamente do produtor. Os bulbos foram limpos e selecionados considerando a ausência de injúrias visuais e infecções, bem como a uniformidade de tamanho e cor, sendo armazenados à temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$) até o momento do uso.

Procedimento Experimental

Extrato de alho

Os bulbilhos de alho foram descascados, cortados em fatias em um processador de alimentos, apresentando diâmetros de $15\pm 2.40\text{mm}$ e espessuras de $1\pm 0.35\text{mm}$ (Fonte

et al., 2012). A seguir as amostras passaram pelo processo de branqueamento a vapor, onde as rodelas foram distribuídas uniformemente em cestas e colocadas dentro de uma autoclave gerando vapor a 100°C à pressão atmosférica durante 4 minutos (Fante et al., 2012). Após o branqueamento as amostras foram rapidamente resfriadas em banho de gelo por 3 minutos (Agüero et al., 2008). A partir das amostras branqueadas foi obtido o extrato em uma proporção de 4:1 (adicionou-se 0.5Kg de água destilada a 80°C para cada 0.125Kg de alho). O extrato foi obtido através de papel filtro Whatman n°01, para a separação dos sólidos insolúveis.

Encapsulação

Os agentes encapsulantes utilizados foram: Goma Arábica Instantgum BA (Nexira Brasil Comercial Ltda., São Paulo, Brasil) e Goma guar parcialmente hidrolisada (Sunfiber, Taylo Lucid PVT. LTD, Índia).

Preparação das amostras

Ao extrato de alho foi adicionado goma arábica Instantgum BA, nas concentrações de 5 e 10%, sob constante agitação manual até completa homogeneização e imediata secagem no *spray dryer*, o mesmo procedimento foi realizado para a goma guar parcialmente hidrolisada.

A secagem por atomização foi realizada em um atomizador de duplo fluido, do tipo pneumático Mini-Spray-Dryer LM MSDi 1.0, LABMAQ, Brasil, com bico de alimentação de 1.0 mm de diâmetro. A alimentação do secador foi realizada através de

uma bomba peristáltica com vazão de 0.60 L/h; temperatura do ar de secagem 140 e 160°C; pressão de ar comprimido 3.5 Kgf/cm² e vazão de ar de atomização 40.5 L/h.

A Tabela 1 mostra as condições de secagem por atomização do extrato de alho sem e com adição de agente encapsulante e a temperatura de secagem.

Tabela 1 – Condições de secagem por atomização do extrato de alho sem e com adição de agente encapsulante.

Tratamento	Agente Encapsulante	Porcentagem (%)	Temperatura de secagem (°C)
1	PHGG	5	140
2	PHGG	5	160
3	PHGG	10	140
4	PHGG	10	160
5	GA	5	140
6	GA	5	160
7	GA	10	160
8	GA	10	160
9	-	0	140
10	-	0	160

PHGG: Goma guar parcialmente hidrolisada.

GA: Goma Acácia (Arábica)

Determinações Analíticas

Umidade

O conteúdo de umidade foi calculado através da perda de massa após o aquecimento da amostra a 105°C de acordo com método nº 984.25 da AOAC (1990).

Atividade de água

Os valores de atividade de água foram obtidos através de leitura direta em medidor eletrônico (Aqualab 3TE-Decagon, Pullman, USA) método n° 978.18 (AOAC,1990).

Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método proposto por Cano-Chauca et al., (2005) com algumas modificações onde 100 mL de água destilada foi transferido para um béquer e 1 grama da amostra em pó foi cuidadosamente adicionada no sistema operacional com agitação magnética a alta velocidade durante 5 min. A solução foi centrifugada a $3000\times g$ durante 15 min e uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi transferido para copos de béquer de 50 mL e seco em estufa a 105°C durante 5 h. A solubilidade (%) foi calculada pela diferença de peso.

Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada de acordo com o método proposto por Tonon et al. (2009) e Caparino et al. (2012). Aproximadamente 1g de amostras do pó atomizado foi pesado em cápsulas de alumínio e acondicionado em um recipiente com solução saturada (75%) de cloreto de sódio (NaCl), as amostras foram colocadas em incubadora modelo 411/FDP, Ethik Technology, Brasil a 25°C e pesadas em intervalos de 48 horas até que o equilíbrio fosse atingido. A higroscopicidade foi expressa em %, utilizando a seguinte equação:

$$HG(\%) = \frac{\Delta m / (M + M_i)}{1 + \Delta m / M} \quad (1)$$

onde Δm (g) é o aumento de peso do pó depois de atingir o equilíbrio, M é a massa inicial do pó e M_i é o conteúdo de água livre no pó antes da exposição ao ar úmido do ambiente.

Medição de cor

A cor foi medida por meio de leitura direta em colorímetro Minolta (CR400/410) através do sistema tridimensional CIE $L^*a^*b^*$, onde L^* indica a luminosidade (variando de 0 – preto a 100 - branco), a^* é uma medida que varia do verde (-60) ao vermelho (+60), e b^* varia do azul (-60) ao amarelo (+60). O instrumento foi padronizado com uma placa de cerâmica branca ($L^*= 97.47$; $a^*= 0.08$; $b^*= 1.76$). Os parâmetros $L^* a^* b^*$ foram usados para calcular os valores de *Chroma*, ângulo *Hue* e índice de escurecimento (*IE*) a partir das equações descritas por Ndiaye et al., (2009).

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}, \quad (2)$$

$$Hue = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right), \quad (3)$$

$$IE = \frac{[100(x - 0.31)]}{0.17}, \quad (4)$$

onde,

$$x = \frac{(a^* + 1.75 L^*)}{(5.645 L^* + a^* - 3.012 b^*)}$$

Tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas das amostras atomizadas foi determinada em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, através do

equipamento CILAS (1064 L/D), França. Aproximadamente 1g de amostra foi vertida em água destilada a temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$) com o intuito de dispersar as partículas, de acordo com a metodologia empregada por Ma et al., (2000). Um ultrassom acoplado ao equipamento foi utilizado para aumentar a dispersibilidade da amostra. A medição dos diâmetros contidas dentro da fração percentual acumulada de 10, 50 e 90% ($D[0,1]$, $D[0,5]$ e $D[0,9]$), e o cálculo do diâmetro médio, determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de *Brouckere*, $D[4,3]$), foram realizados através do software *Expert Particle*, fornecido com o equipamento.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas das amostras atomizadas foram visualizadas por microscopia eletrônica de varredura empregando o método recomendado por Toneli et al., (2008) que consistiu em pesar aproximadamente uma grama de amostra em fita adesiva dupla face aderida à suportes metálicos “stubs” e submetidas a revestimento com uma camada fina de metal. As amostras foram visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JSM 6060, Tóquio, Japão) operando a uma tensão de 10kV e 1×10^{-6} mbar, empregando uma ampliação de $\times 5000$. As amostras foram analisadas depois de terem sido metalizadas com ouro (SCD050, Bal-Tec, New York, USA).

Determinação de açúcares pelo método HPLC

A preparação das amostras foi realizada de acordo com a metodologia seguida por Scher et al., (2009) e adaptado ao método proposto por Toneli et al., (2007). Dois

gramas de alho foram triturados com 60 mL de água a 90°C. O produto foi aquecido em banho a 80°C por uma hora sob agitação constante. Após, a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e centrifugada (Centrífuga, Sigma 4K15, Alemanha) a 1680×g durante 15 minutos a 25°C. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro Whatman n°1 e em filtro de membrana de 22µm e armazenados a -18°C. Para análise, as amostras foram pré-aquecidas em banho com água a 80°C e colocadas em banho de ultra-som (Unique DE S500, Brasil), por 4 minutos para posterior injeção em HPLC.

As análises dos conteúdos de inulina, glicose e frutose foram adaptadas ao método descrito por Zuleta & Sambucetti (2001) com a determinação direta pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-RI), utilizando um cromatógrafo da marca Perkin Elmer série 200, com detector de índice de refração, água (Mili-Q) como fase móvel a 0.6mL/min, temperatura de 80°C e coluna da Rezex RHM Monosaccharide da marca Phenomenex (300×7.8mm) e tempo total de corrida de 13 minutos.

Determinação de tiosulfatos

A quantificação de tiosulfatos no alho em pó sem e com adição de encapsulante foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Li et al., (2007). Para determinação do conteúdo de tiosulfatos no pó sem a presença de encapsulante foi preparado um extrato por homogeneização, onde 1g do pó foi diluído em 15 ml de água destilada. O sobrenadante obtido por centrifugação a 3000×g foi utilizado para determinar o conteúdo de tiosulfatos. Do sobrenadante, 1mL foi retirado e adicionado a 5mL de solução de cisteína 20mM, que foi preparada no momento da análise em tampão Hepes (50mM, pH 7.5). A mistura foi deixada em repouso por

15min. Posteriormente 1mL desta solução foi diluída para 100mL de água destilada e 4.5mL da solução diluída foi adicionada a 0.5ml de DTNB (1.5Mm). Após 15 minutos a absorvância foi medida a 412 nm espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu-1240). Para a prova do branco, 5mL da solução de cisteína foi adicionada em 1mL de água destilada, e 1mL do homogeneizado foi diluído para 100mL. A solução diluída 4.5mL foi adicionada a 0.5mL de DTNB (1.5mM). Os resultados foram expressos em $\mu\text{mol/g(m.s.)}$ de tiosulfatos, de acordo com a equação:

$$\mu\text{mol/g(b.s.)} = (\Delta_{412} \times 100)/(2 \times 14150) \quad (5)$$

onde $\Delta_{412}=A_0-A$; A_0 é a leitura do branco e A é a leitura da amostra; 14150 é o coeficiente de extinção molar do 2-nitro-5-tiobenzoato, e 2 significa a metade da quantidade de cisteína reduzida indicando a quantidade de tiosulfatos.

Para a amostra em pó com encapsulante, 10 mL de acetona foi adicionado a 1g do pó, homogeneizou-se, logo 5mL de água destilada foi adicionada e novamente a solução foi homogeneizada e deixada repousar em temperatura ambiente por 1 min. A solução foi centrifugada a $3000\times g$ e o sobrenadante foi utilizado para determinação do conteúdo de tiosulfatos na amostra encapsulada, como descrito anteriormente.

Durante trinta dias, em intervalos de tempo de cinco dias, foi avaliado o comportamento da concentração de tiosulfatos no alho em pó produzido por *spray drying*, com e sem adição de agente encapsulante nas temperaturas de atomização de 140 e 160°C. As amostras foram colocadas em embalagens de polietileno de alta densidade e armazenadas à temperatura ambiente ($22\pm 2^\circ\text{C}$) em dessecadores contendo sílica gel, até o momento da utilização.

Análise estatística

Para as análises estatísticas foi utilizado o ANOVA e a comparação entre os tratamentos foi feita através das provas de comparações múltiplas de médias de Tukey, utilizando o programa SAS 9.3. Para a análise dos componentes principais (PCA) que consiste em reduzir o número de variáveis e estabelecer correlações entre os dados para os possíveis grupos, foi utilizado o pacote estatístico SAS 9.3.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Umidade e Atividade de água

De acordo com a Tabela 2, o conteúdo de umidade das partículas produzidas por *spray drying* com goma guar parcialmente hidrolisada, goma arábica e sem a presença dos agentes encapsulantes não apresentaram diferenças significativas ($p>0.05$) entre si, nem em relação à temperatura de secagem e a concentração de goma. Todas elas apresentaram baixos teores de umidade e, as variações não significativas de umidade entre as amostras podem ser atribuídas às diferenças de estrutura química dos encapsulantes. Tonon et al., (2009) menciona que a goma arábica tem um alto número de ramificações com grupos hidrofílicos, e assim pode facilmente ligar-se a moléculas de água do ar ambiente durante o manuseamento do pó após a secagem por pulverização.

Estudos demonstram que com o aumento da temperatura do ar de entrada no atomizador, o conteúdo de umidade diminuiu em tomate, suco em pó de cenoura preta e pó de fruta de Gac (*Momordica cochinchinensis*) (Goula et al., 2005; Ersus et al., 2007; Kha et al., 2010, respectivamente). Observa-se também na Tabela 2 que a atividade de água diminuiu significativamente ($p<0.05$) com o aumento da temperatura para os pós

produzidos com a presença de agente encapsulante, devido à menor presença de água livre no meio (Goula et al., 2009).

Em relação ao comportamento dos agentes encapsulantes, foi avaliado que em ambas as temperaturas, as amostras encapsuladas com goma arábica obtiveram os menores valores de atividade de água, entretanto não foi observada diferença significativa ($p>0.05$) nesses valores com o aumento da concentração do encapsulante. No estudo do pó de fruta Gac (*Momordica cochinchinensis*), Kah et al., (2009) também observaram que a atividade de água dos pós não apresentou variação significativa com o aumento da concentração de material de parede. Fazaeli et al., (2012) no estudo sobre a secagem por atomização do suco de amora preta, observaram que a menor atividade de água foi para amostras produzidas com 6% de goma arábica. Nadeem et al., (2011) estudando a secagem por pulverização de chá da montanha com diferentes agentes carreadores, observaram que a a_w diminuiu com o uso de temperaturas elevadas e aumento da concentração de agentes encapsulantes.

Tabela 2 – Conteúdo de umidade ($\text{gH}_2\text{O}/100\text{g m.s}$) e atividade de água de pós obtidos por *spray drying* em diferentes concentrações de goma guar parcialmente hidrolisada, goma arábica e temperatura de secagem.

	Umidade		Atividade de água	
	140°C	160°C	140°C	160°C
<i>Alho sem encapsulante</i>	4.07±0.001 ^{aA}	4.03±0.006 ^{aA}	0.161±0.005 ^{Aa}	0.165±0.0007 ^{aA}
<i>Alho com goma guar parcialmente hidrolisada</i>				
5%	4.10±0.005 ^{aA}	3.98±0.139 ^{aA}	0.112±0.003 ^{bA}	0.074±0.007 ^{bB}
10%	4.08±0.005 ^{aA}	4.07±0.011 ^{aA}	0.134±0.009 ^{cA}	0.085±0.001 ^{bB}
<i>Alho com goma arábica</i>				
5%	4.11±0.006 ^{aA}	4.04±0.085 ^{aA}	0.099±0.013 ^{dA}	0.073±0.009 ^{bB}
10%	4.04±0.005 ^{aA}	4.03±0.010 ^{aA}	0.086±0.001 ^{dA}	0.075±0.057 ^{bB}

Valores expressos da média ± desvio padrão.

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e na mesma temperatura indica que não há diferença significativa entre as concentrações ($p>0.05$)

Letras maiúsculas iguais na mesma concentração e na mesma linha indica que não há diferença significativa entre as diferentes temperaturas ($p>0.05$)

Solubilidade

As partículas produzidas sem agente encapsulante apresentaram solubilidade de $99.88 \pm 0.11\%$ a 140°C , não diferindo significativamente ($p > 0.05$) das partículas produzidas a 160°C , cuja solubilidade foi de $99.62 \pm 0.53\%$ (Figura 1). As amostras encapsuladas com goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica sob diferentes condições de concentração e temperatura foram também muito solúveis, com valores de solubilidade que variaram de 98.52 ± 0.01 a $99.88 \pm 0.11\%$, não diferindo significativamente das amostras de alho em pó produzidas sem adição de agente encapsulante. Tonon et al., (2009) menciona que o uso de goma arábica como material de parede na secagem por pulverização, resulta em produtos com alta solubilidade com valores maiores que 94%. Cano-Chauca et al., (2005), no trabalho com secagem por atomização de suco de manga, também observaram valores de solubilidade entorno de 95% para os pós produzidos com goma arábica.

Nadeem et al., (2011), não observaram diferença significativa ($p > 0.05$) em relação a solubilidade quando comparada as temperaturas de secagem de 155 e 165°C e os agentes encapsulantes β -ciclodextrina, goma arábica e maltodextrina (MD19 e MD12), obtendo valores de solubilidade de 98.34 ± 0.28 , 97.94 ± 0.27 , 98.14 ± 0.27 e $98.05 \pm 0.26\%$, respectivamente, no estudo de secagem por atomização do extrato de chá da montanha (*Sideritis stricta*). Os autores reportam que, a solubilidade da amostra sem agente encapsulante diferiu significativamente ($p < 0.05$) das amostras que possuíam diferentes concentrações de agentes carreadores. Cabe destacar a elevada solubilidade das amostras desidratadas sem encapsulantes, pois de acordo com Stringheta & Menezes Sobrinho (1986) as características de solubilidade do alho em pó dependem dos níveis de sólidos solúveis presentes na matéria-prima. Resende et al., (2003)

encontraram valores variando de 35.75 a 37.25°Brix para o alho in natura, e afirmam que os elevados níveis de sólidos solúveis encontrados são importantes para a solubilidade do produto em pó, o que está de acordo com nosso estudo onde o alho in natura apresentou valores de 36.00±0.05°Brix e elevada solubilidade.

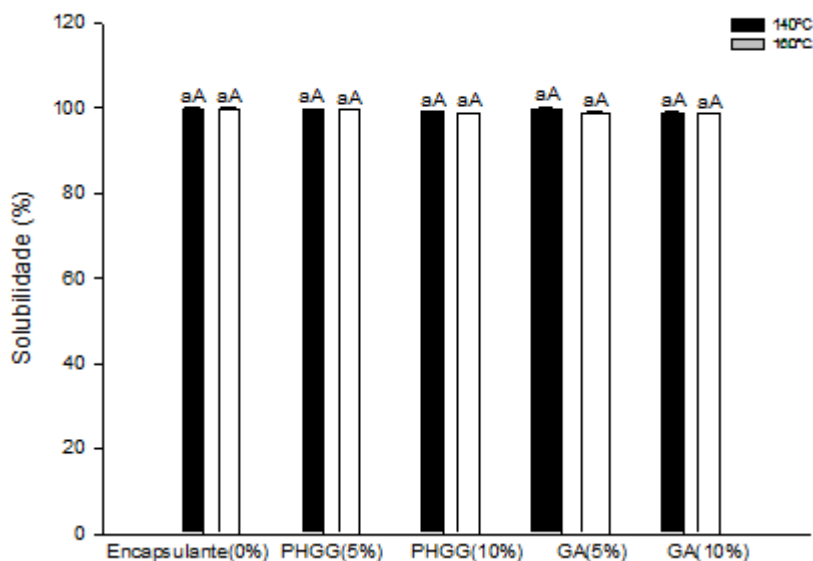


Figura 1 – Solubilidade (%) de pós de alho obtidos por *spray drying* em função da temperatura de secagem e diferentes concentrações dos encapsulantes goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.

Letras minúsculas iguais para a mesma concentração de agente encapsulante indicam que não há diferença significativa entre as temperaturas ($p>0.05$)

Letras maiúsculas iguais indicam que não há diferença significativa entre as diferentes temperaturas e diferentes concentrações dos agentes encapsulantes ($p>0.05$)

Higroscopicidade

A Figura 2 mostra o comportamento da higroscopicidade nas amostras em pó do alho produzido por *spray drying* sem e com adição de agente encapsulante, sob diferentes temperaturas de secagem e concentração.

Os valores de higroscopicidade dos pós sem adição de agente encapsulante diferiram significativamente ($p<0.05$) em relação a temperaturas utilizadas para o ar de secagem de 140 e 160°C, com valores de 32.93±0.08 e 32.31±0.04%, respectivamente.

Essas amostras tiveram os maiores valores de higroscopicidade e, por terem baixos teores de umidade, possuem grande capacidade de absorver umidade do ambiente, o que está relacionado com o gradiente de pressão de vapor entre as partículas e o ar ambiente (Tonon et al., 2008).

Também se observa que a temperatura de secagem e a concentração de goma tiveram efeito significativo ($p < 0.05$) na higroscopicidade dos pós encapsulados. No caso da goma guar parcialmente hidrolisada, que possui peso molecular de 20.000 Da (Yoon et al., 2008) o aumento da concentração aumentou significativamente a higroscopicidade a 140°C, entretanto o aumento da temperatura ocasionou a diminuição significativa dos valores de higroscopicidade ($p < 0.05$), de 25.47 ± 0.04 a $22.13 \pm 0.05\%$ à 5%, e de 27.38 ± 0.04 a $22.85 \pm 0.09\%$ à 10%.

Em relação ao emprego de goma arábica, cujo peso molecular é de 2.5×10^5 Da (Ali et al., 2009), o aumento da temperatura e concentração de encapsulante influenciaram significativamente ($p < 0.05$) na diminuição da higroscopicidade dos pós de 24.06 ± 0.05 a $23.04 \pm 0.09\%$. Resultados semelhantes foram encontrados por Bhandari et al., (1993) ao observar que o aumento de níveis de encapsulante reduziu a higroscopicidade dos pós de sucos concentrados de frutas por *spray drying*.

Os resultados também mostram que a presença das gomas guar parcialmente hidrolisada e arábica diminui significativamente ($p < 0.05$) a capacidade de adsorção de água dos pós, sugerindo que os encapsulantes utilizados foram eficazes na redução da higroscopicidade do material seco, tornando-os mais estáveis. Por esse motivo, é fundamental a utilização de materiais de parede com alto peso molecular ao produto antes da atomização, de modo a aumentar sua temperatura de transição vítrea e facilitar o processo de secagem (Tonon et al., 2009; Shrestha et al., 2007; Bhandari et al., 1997).

A menor higroscopicidade foi encontrada com a adição de 5% de goma guar parcialmente hidrolisada na temperatura de 160°C.

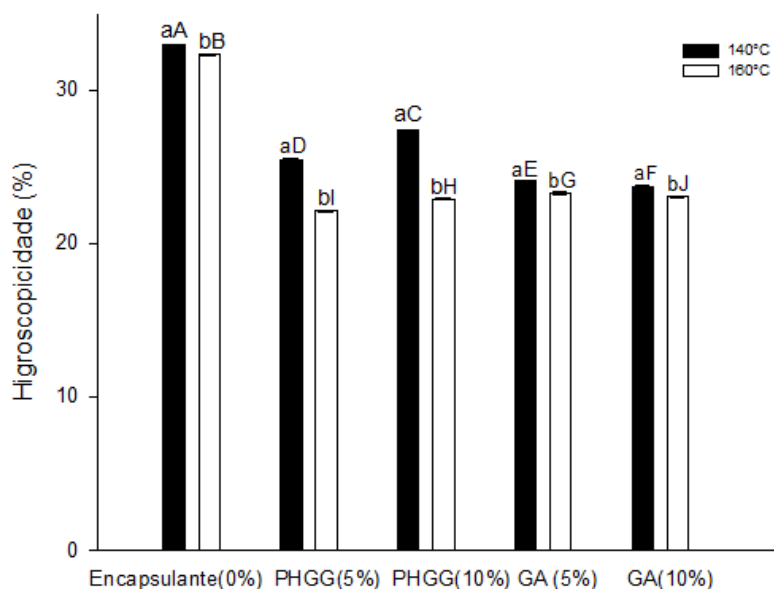


Figura 2 – Higroscopicidade (%) de pós obtidos por *spray drying* a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica. Letras minúsculas iguais para a mesma concentração de agente encapsulante indicam que não há diferença significativa entre as temperaturas ($p > 0.05$). Letras maiúsculas iguais indicam que não há diferença significativa entre as diferentes temperaturas e diferentes concentrações dos agentes encapsulantes ($p > 0.05$).

Mudanças de cor

Os valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* no alho em pó produzido por *spray drying* sem e com adição de agente encapsulante nas temperaturas de secagem de 140 e 160°C são apresentados na Tabela 3. Nela se observa que, para os tratamentos contendo encapsulantes, os valores de L^* foram significativamente menores ($p < 0.05$) a 160°C, indicando coloração mais escura nessas amostras, devido à maior influência da reação de Maillard (Gálvez et al., 2009), que envolve açúcares redutores e grupos amina (aminoácidos) presentes no alho, com a formação de melanoidinas (Nicoli et al., 1999); os pós obtidos com presença de encapsulantes apresentaram-se significativamente

($p < 0.05$) mais escuros quando comparadas com o pó sem encapsulantes. Quek et al., (2007), observaram que a luminosidade de melancia em pó obtido por *spray drying*, foi reduzida com o aumento da temperatura do ar de secagem e presença de maltodextrina (3 e 5%) devido ao escurecimento do pó causado pela presença de açúcares.

Observando os parâmetros a^* e b^* , amostras atomizadas a 140°C, com goma guar parcialmente hidrolisada e sem a presença de agente encapsulante, apresentaram-se mais esverdeadas ($-a^*$). De outro lado as amostras desidratadas a 160°C resultaram em pós mais amarelados que a 140°C ($p < 0,05$), sendo significativamente maiores os valores de b^* nas amostras nas quais não foi usado encapsulantes, sendo o mesmo observado por Quek et al., (2007) o que é confirmado pelos valores de *Hue* que indica que as amostras estão na zona do quadrante que corresponde a amostras ligeiramente esverdeadas e amareladas, sendo significativamente maiores ($p < 0.05$) nas amostras com 5% de goma guar.

Os parâmetros L^* , a^* e b^* são utilizados para descrever outros parâmetros de cor, tais como, *Chroma*, ângulo *Hue* e índice de escurecimento (*IE*) (Palou et al., 1999). Os parâmetros *Chroma* (saturação de cor) e *Hue* (ângulo de tonalidade) utilizam coordenadas cilíndricas, sendo que o valor de *Chroma* é zero no centro e aumenta conforme se distancia deste, o ângulo *Hue* inicia-se no eixo $+a^*$ e é dado em graus sexagesimal onde, $0^\circ = +a^*$ (vermelho), $90^\circ = +b^*$ (amarelo), $180^\circ = -a^*$ (verde) e $270^\circ = -b^*$ (azul). No caso do *Chroma*, para todos os tratamentos, observa-se o aumento significativo ($p < 0.05$) com a temperatura, sendo maiores nas amostras sem encapsulante.

Com respeito ao índice de escurecimento, este aumentou significativamente com a temperatura ($p < 0.05$), sendo maior nas amostras sem encapsulantes. O aumento do *IE* com a elevação da temperatura está relacionado à reação de Maillard (Leeratanarak et

al., 2006). Segundo Berbabri et al., (2003) a principal perda de qualidade do processamento do alho é causada pelo escurecimento, que ocorre devido à ação da enzima polifenoloxidase sobre os compostos fenólicos, os quais são oxidados a ortoquinonas e estes polimerizam facilmente formando compostos escuros, ou seja, as melaninas. Segundo Wang et al., (2008), compostos contendo enxofre como os tiosulfatos também apresentam relação com reações de escurecimento no alho.

Tabela 3 - Parâmetros de cor no alho em pó obtido por atomização a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.

	<i>L</i> *		<i>a</i> *		<i>b</i> *		<i>Hue</i>		<i>Chroma</i>		<i>BI</i>	
	140°C	160°C	140°C	160°C	140°C	160°C	140°C	160°C	140°C	160°C	140°C	160°C
<i>Alho sem encapsulante</i>												
	96.44±0.69 ^{aA}	96.14±0.84 ^{aA}	-1.73±0.07 ^{aA}	-1.34±0.14 ^{aB}	11.05±0.96 ^{aA}	13.84±1.51 ^{aB}	95.60±1.06 ^{aA}	98.96±0.52 ^{aA}	11.19±0.95 ^{aA}	13.96±1.59 ^{aB}	10.47±1.09 ^{aA}	14.1±0.95 ^{aB}
<i>Alho com goma guar parcialmente hidrolisada</i>												
5%	94.39±0.10 ^{bA}	93.07±0.34 ^{bB}	-1.71±0.03 ^{aA}	-1.43±0.03 ^{bB}	8.59±0.24 ^{bA}	10.30±0.31 ^{bB}	99.48±0.33 ^{bA}	99.42±0.18 ^{bA}	8.71±0.23 ^{bA}	10.44±0.31 ^{bB}	8.12±0.28 ^{bA}	8.67±0.61 ^{bB}
10%	93.52±0.18 ^{bA}	91.47±0.53 ^{bB}	-1.82±0.04 ^{aA}	-1.11±0.04 ^{bB}	9.55±0.12 ^{bA}	10.85±0.13 ^{bB}	96.64±0.17 ^{cA}	99.50±0.10 ^{bB}	9.61±0.13 ^{bA}	11.00±0.17 ^{bB}	9.55±0.10 ^{bA}	10.76±0.12 ^{bB}
<i>Alho com goma arábica</i>												
5%	95.76±0.14 ^{bA}	93.70±0.46 ^{bB}	-1.22±0.0 ^{bA}	-0.86±0.05 ^{cB}	5.31±0.36 ^{cA}	9.91±0.27 ^{bB}	99.15±0.28 ^{bA}	97.01±0.22 ^{cB}	5.38±0.17 ^{cA}	8.15±0.46 ^{bB}	4.87±0.18 ^{cA}	8.7±0.53 ^{bB}
10%	95.34±0.38 ^{bA}	93.44±0.39 ^{bB}	-1.62±0.05 ^{bA}	-0.80±0.02 ^{cB}	6.20±0.23 ^{cA}	10.41±0.22 ^{bB}	97.34±0.14 ^{dA}	98.84±0.28 ^{aB}	6.25±0.23 ^{cA}	10.53±0.22 ^{bB}	5.91±0.26 ^{cA}	10.15±0.28 ^{bB}

Valores expressos da média ± desvio padrão.

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ($p>0.05$).

Letras maiúsculas iguais na mesma linha para o mesmo parâmetro indicam que não há diferença significativa ($p>0.05$).

Tamanho de partículas

A distribuição granulométrica de diferentes pós tem sido considerada uma das propriedades físicas mais importantes, por afetar diretamente a sua fluidez e aderência e, por estar relacionada com a solubilidade dos produtos (Kuakpetoon et al., 2001).

A Tabela 4 apresenta a distribuição do tamanho de partículas do alho em pó sem e com a presença de encapsulantes. O diâmetro médio das partículas foi expresso como $D[4.3]$ (diâmetro médio de *De Brouckere*), que indica o ponto central em torno do qual gira a frequência de volume da distribuição (Tonon et al., 2009). Nela se observa que os tamanhos de partícula da amostra sem encapsulante a 140°C, com diâmetro médio de 12.27 μm e faixa granulométrica variando de 0.89 a 42.43 μm à temperatura de 140°C, foram maiores que a 160°C, cujo diâmetro médio foi 3.41 μm e faixa granulométrica variando de 0.74 a 7.44 μm . Os menores tamanhos de partícula foram obtidos na concentração de 5% para as duas gomas a 140°C, comportamento similar foi observado na amostra produzida com 10% de goma guar parcialmente hidrolisada.

Com exceção das partículas sem encapsulante e com 10% de goma guar parcialmente hidrolisada, o aumento da temperatura de secagem resultou em maiores diâmetros médios para as partículas produzidas. Tonon et al. (2008) e Nijdam et al. (2006), respectivamente trabalhando com açaí e leite em pó, produzidos por *spray drying*, também verificaram a formação de partículas maiores com o aumento da temperatura de secagem. Segundo os autores, ao utilizarem maiores temperaturas no processo de secagem por atomização, o tempo de secagem é menor, promovendo a formação mais rápida de uma estrutura, o que evita o encolhimento das partículas durante a secagem. Em temperaturas mais baixas, a partícula encolhe e, conseqüentemente, o diâmetro. Da mesma forma, com exceção da amostra obtida com

10% de goma guar a 160°C, partículas com diâmetros médio maiores foram obtidas com o aumento da concentração de encapsulante, fato que pode ser relacionado ao aumento da viscosidade da mistura alimentada no *spray dryer* (Ferrari et al., 2012). De acordo com Goula et al., (2004), quando a viscosidade da solução aumenta, maiores são as gotículas formadas na atomização, o que resulta na formação de partículas maiores. Em nosso estudo verificou-se que todas as partículas apresentaram diâmetros médios abaixo ou próximos a 10µm, caracterizando-se como micropartículas de alta solubilidade devido a maior área superficial (Benet et al., 2002).

Tabela 4 - Granulometria das amostras de alho em pó (µm) obtidas por atomização a 140 e 160°C e concentrações de 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica.

	Temperatura de secagem							
	140°C				160°C			
	D[4.3]	D[0.1]	D[0.5]	D[0.9]	D[4.3]	D[0.1]	D[0.5]	D[0.9]
<i>Alho sem encapsulante</i>	12.27	0.89	2.89	42.43	3.41	0.74	2.16	7.44
<i>Alho com goma guar parcialmente hidrolisada</i>								
5%	4.64	0.91	2.46	13.36	9.04	1.06	7.09	19.28
10%	9.16	0.95	6.91	19.03	8.41	1.58	7.47	16.05
<i>Alho com goma arábica</i>								
5%	4.21	0.85	2.48	11.33	6.61	0.85	3.66	17.81
10%	6.89	0.89	3.3	19.7	12.74	4.97	12.37	21.03

D[4.3]: diâmetro médio; D[0.1]; D[0.5]; D[0.9]: diâmetro de partícula correspondente a 10%, 50% e 90% da distribuição de tamanho de partículas acumulada.

Microscopia

A Figura 3 apresenta as imagens microscópicas das micropartículas de alho em pó com e sem agente encapsulante e pode ser usada para observar as características de aglomeração de partículas em pó, incluindo forma e tamanho (Ghosal et al., 2010).

De forma geral, as micropartículas mostraram formato esférico, superfície irregular com algumas concavidades. Rocha et al., (2012) cita que a presença de concavidades é característico de amostras atomizadas devido a rápida evaporação de

líquido. Amostras encapsuladas com 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e temperaturas de 140 e 160°C (Figuras a, b, c, d) apresentaram formato esférico com irregularidades. Observa-se que os pós produzidos a menor temperatura de secagem apresentaram-se mais murchas e enrugadas quando comparadas com a microestrutura dos pós produzidos a temperatura de 160°C, que apresentaram maior uniformidade. Aguilera e Stanley (1999) explicam que materiais secos por pulverização são geralmente esferas ocas, e que a formação de concavidades, vacúolos ou dentes ocorre devido ao processo de encolhimento que ocorre após o endurecimento da superfície exterior da esfera e subsequente expansão das bolhas de ar aprisionadas no interior da partícula. De acordo com Nijdam e Langrish (2006), em temperaturas mais altas, a água evapora mais rapidamente e a película formada se torna seca e rígida, impedindo que as partículas encolham e, assim, como resultado, há uma estrutura mais uniforme.

No caso da goma arábica, as amostras encapsuladas com 5 e 10% e temperaturas de 140 e 160°C (Figura e, f, g, h) se mostraram muito parecidas observando-se aglomeração das micropartículas, estruturas esféricas e superfície apresentando algumas irregularidades. Entretanto, as micropartículas produzidas com temperatura de 160°C apresentam superfície mais uniforme do que a 140°C. Nijdam e Langrish (2006) demonstraram que o leite em pó seco por pulverização à 200°C tem partículas esféricas de superfície lisa, enquanto que a 120°C as partículas foram menores e enrugadas. Caparino et al., (2012) em estudo da microestrutura do pó de manga, observou que as partículas apresentaram forma esférica de superfície regular à temperatura de 190°C. De acordo com Osório et al., (2011), as esferas uniformes são desejáveis para a estabilidade dos ingredientes encapsulados, e também para a libertação controlada, sendo que quanto mais intacta e regular a parede da microesfera significa que o processo de encapsulação foi perfeito.

Observando a fotomicrografia de alho em pó sem adição de agente encapsulante produzida por *spray drying* a 140 e 160°C (Figura i, j) notam-se micropartículas com formato esférico e diversos tamanhos à menor temperatura, enquanto na maior temperatura de secagem observou-se micropartículas com uma superfície amorfa. De acordo com Cano-Chauca et al. (2005), a presença de poucas fendas ou poros superficiais e a forte aderência das partículas menores em torno das maiores demonstra ausência de superfícies cristalinas e é característica de produtos amorfos.

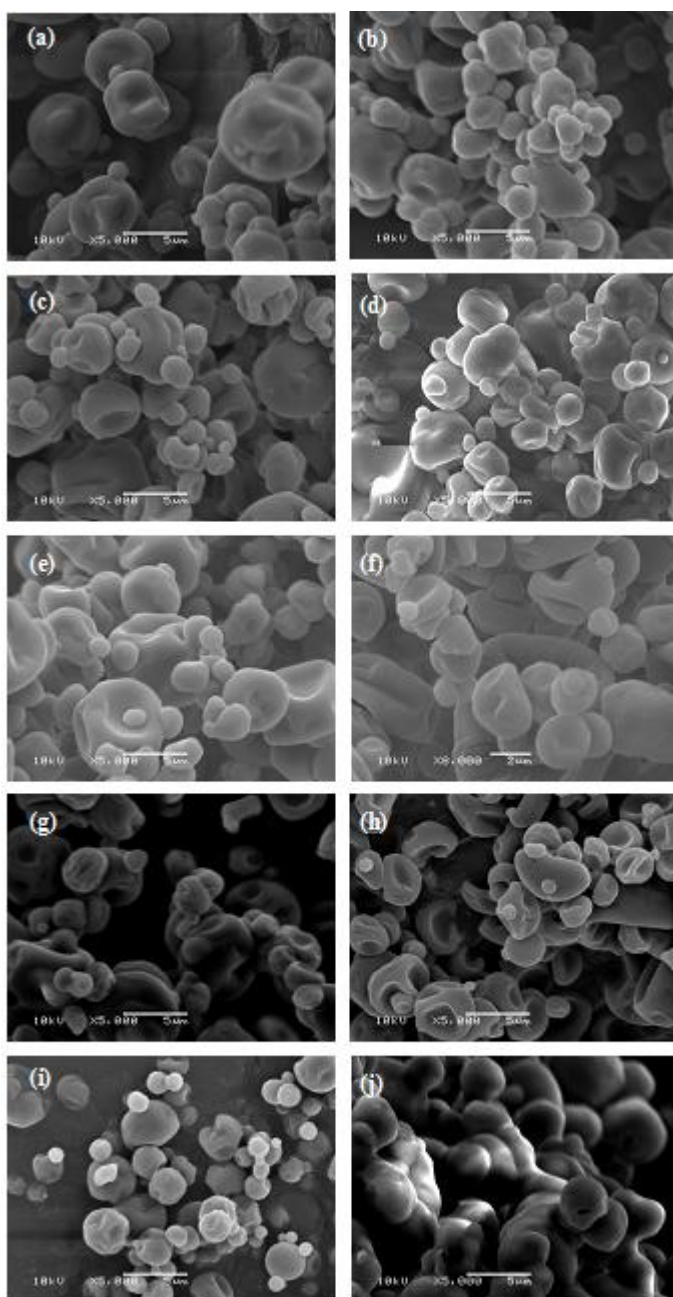


Figura 3 - Imagens microscópicas, com magnificação de 5000x, do alho em pó atomizado com 5% de goma guar parcialmente hidrolisada à 140°C (a), 160°C (b); 10% de goma guar parcialmente hidrolisada à 140°C (c), 160°C (d); 5% de goma arábica a 140°C (e), 160°C (f); 10% de goma arábica à 140°C (g), 160°C (h), alho em pó sem adição de agente encapsulante nas temperaturas de 140°C (i) e 160°C (j).

Concentração de açúcares

A Tabela 5 apresenta as concentrações de inulina, glicose e frutose no alho em pó produzido por *spray drying* sem e com agente encapsulante. A concentração de açúcares no alho in natura apresentou valores de 42.90 ± 1.16 , 1.37 ± 0.03 e 1.23 ± 0.05 para inulina, glicose e frutose respectivamente e essas concentrações mudaram significativamente durante a secagem. Na tabela verifica-se que com o aumento da temperatura do ar de secagem os teores de inulina diminuíram e de glicose e frutose aumentaram significativamente ($p < 0.05$) nas amostras. Böhm et al., (2006) no estudo sobre o efeito do tratamento térmico sob a inulina, observaram que o aumento da temperatura de 165 para 195°C foi responsável pela degradação completa das longas cadeias de frutanos e a formação concomitante de produtos de degradação de baixo peso molecular, sendo o mais provável di-*D*-frutose dianidridos, através da reação de decomposição térmica, ou termólise segundo Böhm et al., (2005), que também observaram a degradação da inulina induzida pelo calor quando amostras de inulina, obtidas da raiz de chicória, durante o aquecimento a 135 e 195°C, encontrando uma redução significativa nos teores de inulina com o aumento da temperatura devido a degradação de frutanos com formação de glicose e frutose, como observado em nossos resultados.

Lago et al., (2012) indicam que, após a secagem na polpa e suco de yacon a 70°C, o conteúdo de inulina diminui enquanto glicose e frutose aumentaram significativamente nos produtos. Scher et al., (2009) no estudo sobre a secagem de fatias de yacon a 70°C também observaram a diminuição dos teores de inulina e aumento significativo de glicose e frutose após a secagem.

Tabela 5 - Concentração de inulina, glicose e frutose (gH₂O/100g m.s.) do alho em pó atomizado a 140 e 160°C e com 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada e arábica.

	<i>Inulina</i>		<i>Glicose</i>		<i>Frutose</i>	
	140°C	160°C	140°C	160°C	140°C	160°C
<i>Alho sem adição de agente encapsulante</i>						
	32.82±0.82 ^{aA}	31.35±0.38 ^{aB}	2.22±0.53 ^{aA}	3.21±0.02 ^{aB}	2.17±0.20 ^{aA}	2.78±0.07 ^{aB}
<i>Alho com goma guar Parcialmente Hidrolisada</i>						
5%	29.94±1.23 ^{bA}	28.82±0.06 ^{bB}	2.05±0.01 ^{bA}	2.62±0.02 ^{bB}	2.93±0.01 ^{bA}	2.94±0.03 ^{bA}
10%	29.79±0.02 ^{bA}	28.29±0.84 ^{cB}	1.49±0.12 ^{cA}	1.93±0.01 ^{cB}	2.66±0.29 ^{bA}	2.73±0.02 ^{cB}
<i>Alho com goma Arábica</i>						
5%	29.34±0.08 ^{cA}	27.78±0.89 ^{dB}	1.85±0.01 ^{dA}	2.01±0.01 ^{dB}	1.81±0.01 ^{cA}	1.92±0.01 ^{dB}
10%	29.16±0.15 ^{cA}	27.51±0.08 ^{dB}	1.49±0.01 ^{cA}	1.51±0.01 ^{eA}	1.28±0.01 ^{dA}	1.30±0.01 ^{eA}

Valores expressos da média ± desvio padrão.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa (p>0.05).

Letras maiúsculas iguais na mesma linha para o mesmo parâmetro indicam que não há diferença significativa (p>0.05).

Teor de Tiosulfina

A concentração inicial de tiosulfina no alho in natura foi de 21.18±0.11µmol/g (m.s.), de acordo com Block et al., (1992) em um estudo sobre tiosulfina em alho, os autores encontraram valores variando de 0.15 a 21µmol/g em espécies *Allium*. Esta variação nos teores de tiosulfina é dependente de etapas do plantio, germinação e armazenamento e, segundo Holub et al. (2002), há um aumento na formação de γ -glutamilcisteína, precursora na formação dos tiosulfina, conforme o decréscimo da temperatura. Block et al., (1992) reportaram concentrações de 15µmol/g em alho cultivado sob temperatura média de 21°C, enquanto Miron et al., (1998), observaram uma concentração de 15.43 µmol/g de tiosulfina em alho comercial.

Quando as amostras foram submetidas à secagem por atomização sem a presença de encapsulantes os teores de tiosulfina diminuíram significativamente, não apresentando diferença significativa (p>0.05) nas temperaturas de 140 e 160°C, com valores de 10.70±0.03 e 10.67±0.01 µmol/g (m.s.) respectivamente. Yin & Cheng (2003) citam que a forte atividade de compostos organosulfurados foi reduzida sob

temperaturas elevadas, pois a enzima alliinase, responsável pela formação dos tiosulfatos foi inativada pelo calor (Miron et al.,1998),

A Figura 4 mostra a degradação dos teores de tiosulfatos em amostras armazenadas à temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante trinta dias, onde se observa que nos primeiros dez dias de armazenamento não houve uma degradação significativa, porém, nos seguintes cinco dias houve uma redução significativa nos teores de tiosulfatos para amostras desidratada a 160°C .

A amostra produzida a 140°C apresentou menor perda de tiosulfatos durante todo o período de armazenamento com uma concentração final de $8.04\pm 0.35\mu\text{mol/g}$ (m.s.) correspondendo a uma perda de 24.86%, sendo mais estável que a 160°C cuja concentração diminuiu a partir do décimo dia até o vigésimo quinto dia armazenamento, onde foi observado no final da estocagem teores de $4.06\pm 0.04\mu\text{mol/g}$ (m.s.) correspondendo a uma perda de 61.95%.

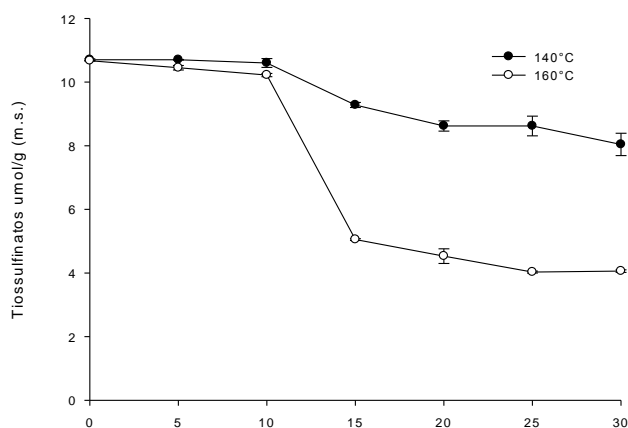


Figura 4 – Perda da concentração de tiosulfatos em função do tempo em amostras de alho em pó produzidas por *spray drying* sem adição de agente encapsulante, a 140 e 160°C .

Na Figura 5, é possível observar o comportamento das amostras encapsuladas com 5 e 10% de goma guar parcialmente hidrolisada produzidas a temperatura de 140 e

160°C, durante trinta dias de armazenamento. Nela observa-se que amostras produzidas com 10% de goma apresentaram as maiores concentrações iniciais de tiosulfatos, com valores de 10.40 ± 0.08 e $10.16 \pm 0.04 \mu\text{mol/g}$ (m.s.) para as temperaturas de 140 e 160°C respectivamente, porém no quinto dia de armazenamento foi observado uma queda na concentração em ambas temperaturas. A maior estabilidade dos tiosulfatos foi observada na amostra a 160°C onde os teores mantiveram-se estáveis até décimo quinto dia, diminuindo para $6.59 \pm 0.07 \mu\text{mol/g}$ (m.s.) no vigésimo dia, e após mantendo estável até completar trinta dias de armazenamento, com teor de $6.53 \pm 0.06 \mu\text{mol/g}$ (m.s.). Para os pós produzidos com 5% de goma foi observado que, para ambas temperaturas de atomização não existiram diferenças significativas entre elas até o vigésimo dia.

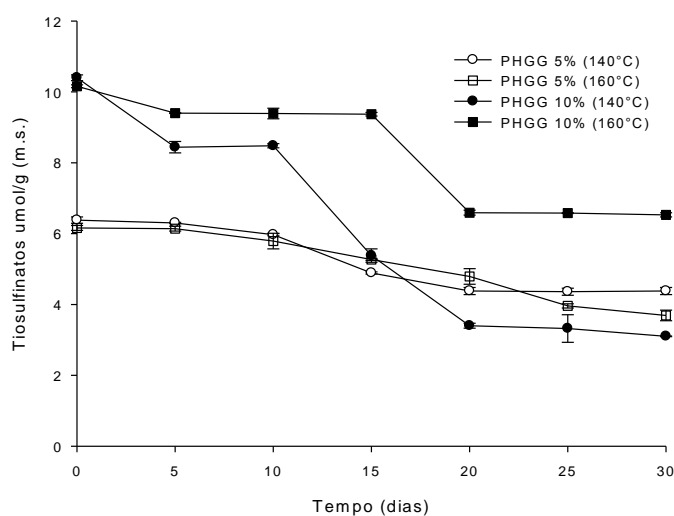


Figura 5 – Concentração de tiosulfatos em função do tempo de armazenamento de amostras de alho em pó produzidas por *spray drying* com goma guar parcialmente hidrolisada nas concentrações de 5 e 10% a 140 e 160°C.

Na Figura 6 observa-se o comportamento das amostras encapsuladas com goma arábica, durante trinta dias de armazenamento. Nela observa-se que os maiores teores iniciais de tiosulfatos também foram nas amostras com 10% de goma arábica, porém menores que as obtidas com 10% de goma guar parcialmente hidrolisada, entretanto,

quando comparados com o teor inicial de tiosulfatos no alho in natura, as porcentagens de perdas foram elevadas, correspondendo a 57% e 52% e, ao completar trinta dias de armazenamento na temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, essas perdas chegaram a 69 e 74%, respectivamente.

Na figura, verifica-se que entre o quinto e décimo dia de armazenamento houve uma perda significativa nos teores de tiosulfatos para as amostras com 10% de goma, atingindo valores de 4.89 ± 0.09 e $5.61\pm 0.17\mu\text{mol/g}$ (m.s.) à 140 e 160°C respectivamente, porém após esse período as perdas de tiosulfatos não foram significativas para a amostra seca a 160°C, mantendo-se estável até o final da estocagem com teor de $5.40\pm 0.13\mu\text{mol/g}$ (m.s.), enquanto que nas demais amostras houve redução significativa nos teores de tiosulfatos.

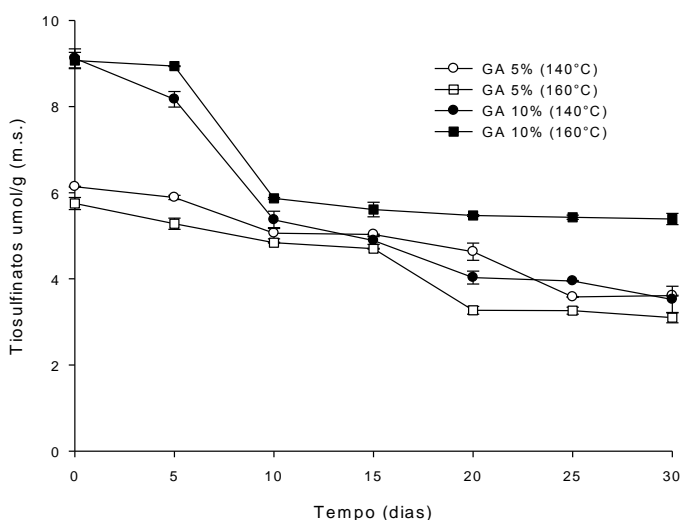


Figura 6 – Concentração de tiosulfatos em função do tempo amostras de alho em pó produzidas por *spray drying* com goma arábica nas concentrações de 5 e 10% a 140 e 160°C .

Dessa forma, amostras secas sem o uso de goma a 140°C e com o emprego de gomas com 10% de concentração e temperatura de 160°C, foram as condições nas quais se obtiveram as menores perdas de tiosulfatos após secagem e maior estabilidade

durante a estocagem. Estudos de estabilidade de alicina, foram conduzidos por Wang et al. (2012), que utilizou β -ciclodextrina para encapsular alicina (dialil tiosulfinato), reportando que obteve melhora de suas propriedades e estabilidade pois, a β -ciclodextrina possui uma cavidade hidrofóbica e grupos hidrofílicos, que podem formar complexos de inclusão, de modo que a estabilidade do composto encapsulado pode ser melhorada.

De acordo com Amagase et al., (2001) o principal objetivo de produzir o alho em pó é obter um agente aromatizante para condimentos e alimentos processados, pois ele pode reter os mesmos constituintes do alho cru, no entanto as quantidades desses constituintes, como a alicina difere significativamente, como reportado no estudo de Iberl et al., (1990). Lawson & Wang (2001) citam que o alho em pó pode servir como suplemento de alicina que é liberada no intestino, contudo se faz necessário o emprego de agente encapsulante capaz de resistir ao pH ácido do estomago e poder proteger a atividade deste componentes, podendo ser empregado fibra solúvel, tal como as gomas usadas. Amagase et al., (2001) reportou diferenças significativas no teor de tiosulfatos encontrados no alho in natura quando comparado com o alho em pó sem a presença de encapsulante, sendo o mesmo reportado por Freeman et al., (1995) ao desidratar fatias de alho a 37°C e Yan et al., (1993) estudando o teor de tiosulfatos em produtos de alho, confirmando a instabilidade desses compostos.

Análise Multivariada

A análise dos componentes principais (PCA) foi utilizada para calcular as correlações entre a umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, medidas de cor (L^* , a^* , b^* , *Chroma*, *Hue* e *IE*), tamanho médio de partículas (D[4.3]), açúcares

inulina, glicose, frutose e tiosulfatos nas diferentes condições de secagem empregadas.

Os resultados obtidos a partir da PCA mostraram que, todas as variáveis originais podem ser reduzidas a dois componentes principais, que representaram 56.25% da variabilidade total dos resultados (Figura 7). O primeiro componente principal (PC1) representou 33.10% de variabilidade e o segundo componente principal (PC2) foi responsável por 23.15% da variância dos dados.

De acordo com Kilimann et al., (2006) observaram que variáveis localizadas no mesmo quadrante estão altamente correlacionadas. O PC1 foi positivamente correlacionado com o parâmetro L^* , a^* , inulina, solubilidade, higroscopicidade e tiosulfatos. Foi verificado a existência de correlação significativa ($p < 0.05$) entre higroscopicidade com os parâmetros de cor L^* ($R=0.68$) e a^* ($R=0.67$), solubilidade ($R=0.66$) e inulina ($R=0.65$). Segundo Zimeri e Kokini (2002) a correlação entre a higroscopicidade e a inulina é explicada pelo fato de que a absorção de água reduz a temperatura de transição vítrea do material em pó, e o uso de agentes encapsulantes de elevado peso molecular antes do processo de secagem fazem com que a temperatura de transição vítrea aumente facilitando a secagem e posteriormente o armazenamento dos pós. Ross et al., (1991) citam que uma das técnicas utilizadas para aumentar o Tg de alimentos com altos teores de açúcares é a adição de polímeros de alto peso molecular seguida de desidratação por *spray drying*, que além de aumentar a temperatura de transição vítrea, também reduzem a higroscopicidade do pó (Ré, 1998). A solubilidade apresentou correlação com a inulina ($R=0.83$) e tiosulfatos ($R=0.63$), sendo que a elevada solubilidade das amostras está relacionada aos níveis de sólidos solúveis encontrados na matéria prima e o uso de fibras solúveis como materiais de parede resultando em pós com baixa higroscopicidade (Badreldin et al., 2008; Yoon et al.,

2006). A inulina pertence ao grupo dos polissacarídeos chamados frutanos, composta por uma cadeia principal de unidades de frutose e por uma molécula de glicose na porção inicial da cadeia linear de frutose, sua hidrólise produz açúcares redutores. Observamos que a concentração de inulina correlacionou-se positivamente com o índice de escurecimento ($R=0.67$), sendo que na maior temperatura de secagem foram observados os menores teores de inulina e maior índice de escurecimento, indicando maior grau de escurecimento pela maior influencia da reação de Maillard com o aumento da temperatura. Segundo Ndiaye (2009) um processamento adequado é importante para a manutenção da integridade da inulina.

Em nossos estudos observou-se correlação positiva entre os tiosulfinais e o índice de escurecimento, o que pode ser explicado pelas as reações envolvidas na formação de pigmentos que compreendem três etapas (Imai et al., 2006). O primeiro passo é a formação de substâncias solúveis, denominadas promotores de cor (CDs), através da ação catalítica da allinase no E-(+)-S-(1-propenil)-L-cisteína sulfóxido (PRENCISO). O segundo passo é a formação de substâncias insolúveis denominadas de precursoras de pigmentos (PP), através da reação dos CDs com aminoácidos. O terceiro passo é a formação de pigmentos escuros através da reação de precursores de pigmentos com uma carbonila de ocorrência natural (CON) (Kato et al., 2013). Estudos sugerem que a formação de pigmentos escuros no alho é devido ao 1-propeniltiosulfinato (Imai et al., 2006). Tsouvaltzis et al., (2007) observaram que a secagem de fatias de alho a 55°C durante 0 a 17.5 minutos acarretou no aumento do índice de escurecimento e perda nos teores de tiosulfinais.

Na Figura 7, foi observado que o índice de escurecimento não se correlacionou com o parâmetro de cor L^* , porém apresentou correlação significativa ($p<0.05$) com o parâmetro de cor b^* , o que pode ser devido a influencia das reações de formação de

pigmentos no alho processado. Wang (2008) menciona que o escurecimento pode ser provocado pela reação de precursores de pigmentos com ácido pirúvico, que está relacionado à formação de pigmentos amarelos.

O segundo principal componente (PC2) esteve correlacionado com a umidade ($R=0.83$) e atividade de água ($R=0.76$).

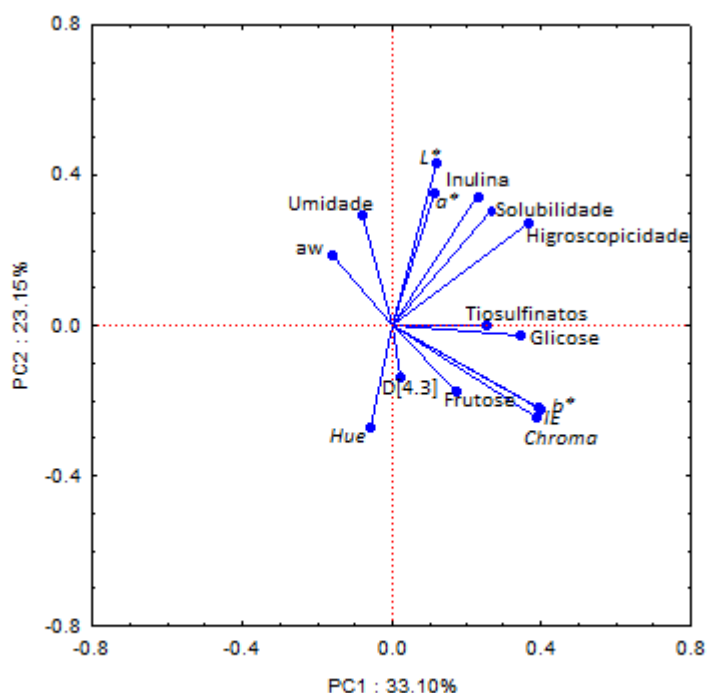


Figura 7 - Análise dos componentes principais para o alho em pó submetido a diferentes condições de secagem por atomização: umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , Hue , $Chroma$ e IE), diâmetro médio de partículas, tiosulfinafos, inulina, glicose e frutose.

Na Figura 8 se observa que todos os tratamentos de secagem com a presença de encapsulantes diferiram fortemente daqueles sem a presença de goma arábica e guar parcialmente hidrolisada (A1 e A2). Além disso, as amostras encapsuladas podem ser divididas em três grupos diferentes: os dois primeiros grupos que correspondem a amostras secas a 140°C com 5% e 10% de goma arábica (D1 e E1) e goma guar parcialmente hidrolisada (B1 e C1), respectivamente, e o terceiro grupo dos tratamentos

com goma guar parcialmente hidrolisada e arábica a 160°C (B2, C2, D2 e E2), que corresponde ao grupo onde não foram observadas diferenças significativas quanto aos parâmetros estudados.

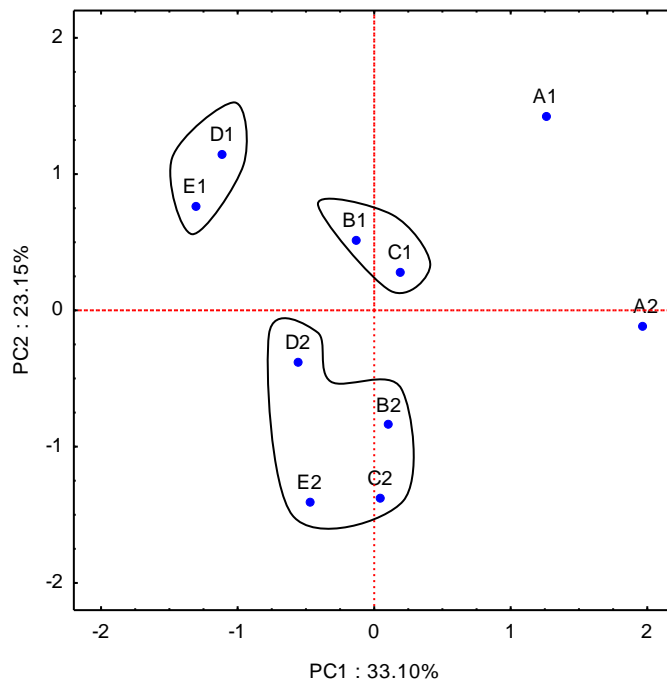


Figura 8 - Análise dos Componentes Principais para o alho em pó desidratado por atomização a 140°C (1) e 160°C (2). Sem encapsulante (A); com goma guar parcialmente hidrolisada a 5% (B) e 10% (C); com goma arábica com 5% (D) e 10% (E).

Conclusão

As partículas produzidas sem agente encapsulante apresentaram alta solubilidade ($99.88 \pm 0.11\%$), entretanto foram amostras que apresentaram maior higroscopicidade. Para as amostras encapsuladas com goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica sob diferentes condições de concentração e temperatura os valores de solubilidade foram superiores a 98.52 ± 0.01 , e a presença de material de parede acarretou na diminuição da higroscopicidade com o aumento da temperatura de secagem.

Para os tratamentos contendo encapsulantes, os valores de L^* foram significativamente menores. Quanto à cor as amostras resultaram em ligeiramente esverdeadas e amareladas, e o índice de escurecimento aumentou significativamente com a temperatura sendo maior nas amostras sem encapsulantes. Ao empregar altas temperaturas durante a atomização observou-se que os teores de inulina diminuíram e glicose e frutose aumentaram devido a reação de decomposição térmica, ou termólise que levou a degradação das cadeias de inulina com o aumento da temperatura de secagem. A concentração inicial de tiosulfatos no alho in natura foi de $21.18 \pm 0.11 \mu\text{mol/g}$ (m.s.), diminuindo, após secagem, amostras secas sem o uso de goma a 140°C apresentaram as menores perdas de tiosulfatos após secagem e maior estabilidade durante a estocagem, assim como para amostras com o emprego de gomas com 10% de concentração e temperatura de 160°C .

As partículas de alho em pó com e sem agente encapsulantes apresentaram diâmetros médios abaixo ou próximos a $10 \mu\text{m}$, caracterizando-se como micropartículas de alta solubilidade, mostraram formato esférico, superfície irregular com algumas concavidades, o que é característico de pós produzidos por atomização.

Bibliografia

- Agüero, M.R., Ansorena, S.I., & Roura, C.E. (2008). Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *Food Science and Technology*, **41**, 401–407.
- Ahmed, J.S., & Shivhare, U.S. (2001). Thermal Kinetics of Color Change, Rheology, and Storage Characteristics of Garlic Puree/Paste. *Sensory and Nutritive Qualities of Food*, **66**, 753-757.
- Ahmed, M., Akter, M.S., Lee, J., & Eun, J., (2010). Encapsulation by *spray drying* of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. *Food Science and Technology*, **43**, 1307-1312.
- Ali, M., Al-Qattan, K.K., Al-Enezi, F., Khanafer, R.M.A., & Mustafa, T. (2000). Effect of allicin from garlic powder on serum lipids and blood pressure in rats fed with a high cholesterol diet. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, **62**, 253–259.
- Amagase, H.P., Petesch, B.L., Matsuura, H., Kasuga, S., & Itakur , Y. (2001). Intake of garlic and its bioactive components. *Journal of Nutrition*, **131**, 955-962.
- AOAC (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC.
- Bakowska-Barczak, A.M., & Kolodziejczyk, P.P., (2010). Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. *Ind. Crops Prod.*, doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.002.
- Benet, L.Z., & Hoener, B. (2002). Factors Influencing Drug Absorption and Drug Availability in: *Modern Pharmaceutics* (G.S. Banker & C.T. Rhodes, eds.), Marcel Dekker, New York, pg. 93-117.

- Block E., Putman, D., & Zhao, S. (1992). Allium chemistry: GC-MS analysis of thiosulfinates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive, and Chinese chive. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **40**, 243-2438.
- Block, E., Ahmad, S., Catalfamo, J.L., Mahendra, K.J., & Castro, R.A. (1986). Antithrombotic organosulfur compounds from garlic: Structural, mechanistic, and synthetic studies. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 7045–7055.
- Bhandari, B.R., Senoussi, A., Dumoulin, E.D., & Lebert, A. (1993). *Spray drying of concentrated fruit juices. Drying Technology*, **11**, 33–41.
- Böhm, A., Kleessen, B., & Henle, T. (2006). Effect of dry heated inulin on selected intestinal bacteria. *Europe Food Research Techonology*, **222**, 737-740.
- Brewer, S. (2001). Sounding of about cholesterol. *World of Food Ingredients*, **8**, 30–31.
- Cai, Y.Z., & Corke, H., (2000). Production and properties of spray-dried Amaranthus betacyanin pigments. *Journal of Food Science*, **65**, 1248–1252.
- Cano-Chauca, M., Stringheta, P.C., Ramos, A.M., & Vidal, C.J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by *spray drying* and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **5**, 420–428.
- Caparino, O.A., Tang, J., Nindo, C.I.S, Sablani, S.S., Powers, J.R., & Fellman, J.K. (2012). Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (*Philippine 'Carabao' var.*) powder. *Journal of Food Engineering*, **111**, 135–148.
- Cheng, L., Chen, H., Sheen, L., Kung, Y., Chen, P., & Lii, C. (1998). Effect of garlic oil on hepatic arachidonic acid content and immune response in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 4642–4647.

- Dib Taxi, C. (2001). Microencapsulated camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice obtained by *spray drying* (in Portuguese). *PhD Thesis, Faculty of Food Engineering, State University of Campinas, Brazil*, 166.
- Fante, L., & Noreña, Z.P. (2012). Study of the enzymatic inactivation and changes in color of garlic (*Allium sativum L.*) treated under different blanching conditions. *Journal of Food Engineering*, **108**, 436-443.
- Farhath, K. (1997). Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **61**, 1482–1485.
- Fazaeli, M., Djomeh, E.Z., Ashtari, K.A., & Omid, M. (2012). Effect of *spray drying* conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and Bioproducts Processing*, **90**, 4667–675.
- Fennema, O. R. (1996). *Food Chemistry*. 3th ed. New York: Marcel Pekker.
- Femenia, A. (2007). High-value co-products from plants: cosmetics and pharmaceuticals. In K. W. Waldron (Ed.), *Waste management and co-product recovery in food processing*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Ferrari, C.C., Germer, M.P.S., Alvim, D.I., & Vissotto, Z.F. (2012). Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by *spray drying*. *International Journal of Food Science and Technology*, **47**, 1237–1245.
- Figueira, G.M., Park, K.J., Brod, F.P.R., & Honório, S.L. (2004). Evaluation of desorption isotherms, drying rates and inulin concentration of chicory roots (*Cichorium intybus L.*) with and without enzymatic inactivation. *Journal of Food Engineering*, **63**, 273–280.
- Freeman, F., & Kodera, Y. (1995). Garlic Chemistry: Stability of S(2-Propenyl)2-Propene-1-sulfinothioate (Allicin) in Blood, Solvents, and Simulated Physiological Fluids. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **43**, 2332-2338.

- Gabas, A.L., Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A., Romero, J.T. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, **82**, 246–252.
- Gálvez, A.V., Scala, K., Rodríguez, K., Mondaca, R.L., Miranda, M., López, J., & Won, M.P. (2009). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. *Hungarian*). *Food Chemistry*, **117**, 647–653.
- Ghosal, S., Indira, T.N., & Bhattacharya, S. (2010). Agglomeration of a model food powder: Effect of maltodextrin and gum Arabic dispersions on flow behavior and compacted mass. *Journal of Food Engineering*, **96**, 222–228.
- Goula, A.M., & Adamopoulos, K.G. (2005). *Spray drying* of tomato pulp in dehumidified air. II. The effect on powder properties. *Journal of Food Engineering*, **66**, 35–42.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, **15**, 330–347.
- Hatamipour, M.S., Kazemi, H.H., Nooralivand, A., & Nozarpoor, A. (2007). Drying characteristics of six varieties of sweet potatoes in different dryers. *Food and Bioproducts Processing*, **85**, 171–177.
- Holub, B.A.P. (2002). Organosulfur compounds from garlic. *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects*. cap.2, 213-279.
- Ichikawa, M., Ide, N., Yoshida, J., Yamaguchi, H., & Ono, K. (2006). Determination of seven organosulfur compounds in garlic by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 1535–1540.
- Imai, S., Akita, S., Tomotake, M., & Sawada, S. (2006). Identification of two novel pigment precursors and a reddish–purple pigment involved in the blue–green

- discoloration of onion and garlic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 843–847.
- Kang, N. S., Moon, E. Y. Cho, C. G., & Pyo, S. (2001). Immunomodulating effect of garlic component, allicin, on murine peritoneal macrophages. *Nutrition Research*, **21**, 617–626.
- Kato, M., Kamoi, T., Sasaki, R., Sakurai, N., Aoki, N., Shibata, N., & Imai, S.(2013). Structures and reactions of compounds involved in pink discoloration of onion. *Food Chemistry*, **139**, 885–892.
- Kim, Y, Faqih, M.N., & Wang, S.S. (2001). Factors affecting gel formation of inulin. *Carbohydrate Polymers*, **46**, 135-145.
- Kim, S., Kubota, K., & Kobayashi, A. (1997). Antioxidant activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic.. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **61**, 1482-1485.
- Kha, T.C., Nguyen, M.H., & Roach, P.D. (2010). Effects of *spray drying* conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*, **98**, 385–392.
- Koch, H.P., & Lawson, L.D. (1996). Garlic: The Science and Therapeutic Application of *Allium sativum* L. and Related Species. *Williams & Wilkins, Baltimore* .
- Kondo, T. (2001). Microcapsules: Their science and technology Part III. Industrial,medical and pharmaceutical applications. *Journal of Oleo Science*, **50**, 143–152.
- Krest, I., Glodek, J., & Keusgen. (2000). Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some *Allium* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 3753–3760.
- Krest, I. (2001). Gender may affect the action of garlic oil on plasma cholesterol and glucose levels of normal subjects. *Journal of Nutrition*, **131**, 1471–1478.

- Kuakpetoon, D, Flores, R.A., & Milliken, G.A., (2001). Dry Mixing of Wheat Flours: Effect of Particle Properties and Blending Ratio. *Lebensmittel – Wissenschaft und Technology*, **34**, 183-193.
- Lawson, L.D., & Wang, Z.J. (2001). Low allicin release from garlic supplements: a major problem due to the sensitivities of alliinase activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **49**, 2592-2599.
- Lawson, L.D., Wang, J.Z., & Papadimitriou, D. (2001). Allicin release under simulated gastrointestinal conditions from garlic powder tablets employed in clinical trials on serum cholesterol. *Planta Medica*, **67**, 13-18.
- Leonel, M, Oliveira, M, Mischán, M.M., & Pinho, S.Z. (2006). Chemical Composition and Sugar Profile of Jerusalem Artichoke Tubers under Different Storage Conditions Brazilian. *Journal Food Technology*, **9**, 109-113.
- Li, Y., Xu, S., & Sun, D. (2007). Preparation of garlic powder with high allicin content by using combined microwave–vacuum and vacuum drying as well as microencapsulation. *Journal of Food Engineering*, **83**, 76–83.
- Ma, Z., Merkus, H.G., Smet, J.G.A.E., Heffels, C. & Scarlett, B. (2000). New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. *Powder Technology*, **111**, 66–78.
- Maeda, H., Uemura, T., Nasu, M., Iwata, N., Yoshimura, J., & Sakai, S. (2012). Partially hydrolyzed guar gum intake ameliorates constipation, improves nutritional status and reduces indoxylsulfuric acid in dialysis patients. <http://dx.doi.org/10.1016/j.krcp.2012.04.470>.
- Miron, T., Rabinkov, A., Mirelman, D., Weiner, L., & Wilchek (1998). A Spectrophotometric Assay for Allicin and Alliinase (*Alliin lyase*) Activity: Reaction

- of 2-Nitro-5-thiobenzoate with Thiosulfinates. *Analytical Biochemistry*, **265**, 317-325.
- Mousa, A.S. (2001). Discovery of angiogenesis inhibition by garlic ingredients: Potential anti-cancer benefits. *FASEB Journal*, **15**, 117.
- Nadeem, H.S., Torum, M., & Osdemir, F. (2011). *Spray drying* of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers. *Food Science and Technology*, **44**, 1626-1635.
- Ndiaye, C., Xu, S., & Wang, Z. (2009). Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica L.*) slices. *Food Chemistry*, **113**, 92–95.
- Nijdam, J.J., Langrish, T.A. J. (2006). The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *Journal of Food Engineering*, **77**, 919-925.
- Ninfali, P., & Bacchiocca, M. (2003). Polyphenols and antioxidant capacity of vegetables under fresh and frozen conditions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **51**, 2222–2226.
- Osorio, C., Diana P. Forero, P.D., José G. Carriazo, G.J. (2011). Characterisation and performance assessment of guava (*Psidium guajava L.*) microencapsulates obtained by spray-drying. *Food Research International*, **44**, 1174–1181.
- Palou, A., López-Malo, A., Barbosa-Cánovas, G.V., Welti-Chanes, J., & Swanson, B.G. (1999). Polyphenoloxidase Activity and Color of Blanched and High Hydrostatic Pressure Treated Banana Puree. *Journal of Food Science*, **64**.
- Pezzutti, A & Crapiste, GH (1997). Sorptional Equilibrium and Drying Characteristics of Garlic. *Journal of Food Engineering* **31**: 113-123.
- Quek, S.C. (2007). The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. *Chemical Engineering and Processing*, **46**, 386–392.

- Rahman K., & Lowe, G.M. (2006). Garlic and cardiovascular disease: a critical review. *Journal of Nutrition*, **136**, 736–740.
- Re, M.I. (1998). Microencapsulation by *spray drying*. *Drying Technology*, **16**, 1195-1236.
- Resende, G.M., Chagas, S.J.R., & Pereira, L.V. (2003). Productive and qualitative characteristics of garlic cultivars. *Horticultura Brasileira*, **21**, 686-689.
- Righetto, A. (2003). Physicochemical characterization and stability of acerola juice microencapsulated by *spray drying* and freeze drying. *PhD Thesis, Faculty of Food Engineering, State University of Campinas, Brazil*, 178.
- Roberfroid, M.B. (1993). Dietary fiber, inulin and oligofructose: a review comparing their physiological effects. *Food Science and Nutrition*, **33**, 103-148.
- Roberfroid, M.B. (1999). Concept in functional foods: the case of inulin and oligofructose. *The Journal of Nutrition*, **129**, 1398-1401.
- Rodríguez-Hernández, G.R., González-García, R., Grajales-Lagunes, A., & Ruiz-Cabrera, M.A. (2005). Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. *Drying Technology*, **23**, 955–973.
- Ronkarta, S.N., Bleckera, C.S., Fourmanoira, H., Fougniesc, C., Deroannea, C., Hercke, J.V., & Paquot, M. (2007). Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis. *Analytica Chimica acta*, **604**, 81–87.
- Roos, Y., & Kaushik, V. (2007). Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. *Food Science and Technology*, **40**, 1381–1391.
- Sacilik, K., & Unal, G. (2005). Dehydration Characteristics of Kastamonu Garlic Slices. *Biosystems Engineering*, **92**, 207–215.

- Saénz, C.T. (2009). Microencapsulation by *spray drying* of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, **114**, 616–622.
- Scher, F.C., Rios, O.A., & Noreña, Z.P.C. (2009). Hot air drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and its effect on sugar concentrations. *International Journal of Food Science and Technology*, **44**, 2169–2175.
- Schorr-Galindo, S., & Guiraud, J.P. (1997). Sugar potential of different jerusalém cultivars according to harvest. *Bioresource Technology*, **60**, 15-20.
- Shu, B.Y. (2005). Study on microencapsulation of lycopene by *spray drying*. *Journal of Food Engineering*, **76**, 664–669.
- Silva, P.I., Stringheta, P.C., Teófilo, R.F., de Oliveira, I.R.N., Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses, *Journal of Food Engineering* (2012), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.039>.
- Silva, M.B., Andrade, B.P., Martins, C.R., Seabra, M.R., & Ferreira, A.F. (2006). Principal component analysis as tool of characterization of quince (*Cydonia oblonga* Miller) jam. *Food Chemistry*, **94**, 504–512.
- Slavin, L.J., & Greenberg, A.N. (2003). Partially hydrolyzed guar gum: clinical nutrition uses. *Clinical Nutrition*, **6**, 549-552.
- Stringheta, P.C.; Menezes Sobrinho, J.A. (1986). Desidratação do alho. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, **12**, 50-55.
- Thies, C. (2001). Microcapsule characterisation. Microencapsulation of Food Ingredients. *Leatherhead Food International*, 31-54.
- Toneli, J.C.L., Park, K.J., Murr, F.E.X., & Negreiros, A.A. (2008). Effect of moisture on the microstructure of inulin powder. *Food Science and Technology*, **28**, p. 122-131.

- Toneli, J.C.L., Mürr, F.E.X., Martinelli, P., Fabbro, I.M.D., & Park, K.J. (2007). Optimization of a physical concentration process for inulin. *Journal of food Engineering*, **80**, 832-838.
- Tonon, R.V., Brabet, C., & Hubinger, M.D. (2008). Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering*, **88**, 411–418.
- Tonon, R.V., Brabet, C., Pallet, D., Brat, P., & Hubinger, D.M. (2009). Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science and Technology*, **44**, 1950–1958.
- Tsouvaltzis, P., Gerasopoulos, D., & Siomos, S.A. (2007). Effects of base removal and heat treatment on visual and nutritional quality of minimally processed leeks. *Postharvest Biology and Technology*, **43**, 158–164.
- Wang, D., Nanding, H., Han, N., Chen, F., & Zhao, G. (2008). 2-(1H-Pyrrolyl) carboxylic acids as pigment precursors in garlic greening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**, 1495–1500.
- Wang, F.Y., Shao, J.J., Wang, L.Z., & Lu, X.Z. (2012). Study of allicin microcapsules in β -cyclodextrin and porous starch mixture. *Food Research International*, **49**, 641–647.
- Yan, X., Wang, Z. & Barlow, P. (1993). Quantitative determination and profiling of total sulfur compounds in garlic health products using a simple GC procedure. *Food Chemistry*, **47**, 289–194.
- Yin, M.C., Cheng, S.W. (2003). Antioxidant and antimicrobial effects of four garlic-derived organosulfur compounds in ground beef. *Meat Science*, **63**, 23–28.

- Yin, M., & Cheng, W. (1998). Antioxidant activity of several Allium members. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **39**, 563–569.
- Yin, M., & Cheng, W. (1998). Antioxidant and antimicrobial effects of four garlic-derived organosulfur compounds in ground beef. *Meat Science*, **63**, 23-28.
- Yoon, S., Chu, D., Juneja, R. (2006). Physiological functions of partially hydrolyzed guar gum. *Journal Clinical Biochemistry Nutrition*, **3**, 134-144.
- Zimeri, J. E., & Kokini, J. L. (2002). The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. *Carbohydrate Polymers*, **48**, 299–304.
- Zuleta A., & Sambucetti M.E. (2001). Inulin Determination for Food Labeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 4570-4572.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO GERAL

DISCUSSÃO GERAL

Para execução e cumprimento dos objetivos gerais e específicos deste trabalho de dissertação, foram apresentados os resultados obtidos na forma de dois artigos científicos:

- 1) Estudo da atividade antioxidante, degradação de tiosulfinatos e mudanças de cor no alho (*Allium sativum L.*) em diferentes condições de branqueamento.
- 2) Estudo da secagem do extrato de alho (*Allium sativum L.*) por *spray drying* usando diferentes agentes encapsulantes.

No primeiro artigo, foi estudada a atividade antioxidante, cor e teores de tiosulfinatos do alho in natura e no branqueamento em água a 80 e 90°C e em vapor a 100°C nos tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Para o alho in natura a atividade antioxidante foi de 17.06% e o teor de tiosulfinato de $21.18 \pm 0.11 \mu\text{mol/g}$ (b.s.). Durante o branqueamento foi verificada a perda significativa ($p < 0.05$) da atividade antioxidante (Figura 2 do Capítulo 2) com o decorrer do tempo, quando submetidas a tratamento com água a 80 e 90°C e com vapor. A atividade antioxidante não apresentou diferença significativa após 6 minutos de branqueamento no vapor, e a partir de 8 minutos na água a 90°C e 80°C.

Em relação à concentração de tiosulfinatos, durante o branqueamento nas três condições avaliadas foi verificada a diminuição da concentração com o tempo (Figura 3 do Capítulo 2), onde nos dois primeiros minutos não houve diferença significativa na diminuição dos teores e, após esse tempo a concentração continuou decrescendo significativamente, entretanto após os 8 minutos de branqueamento as concentrações não apresentaram diferença significativa para as três temperaturas. Verificou-se que para tempos de branqueamento constante, a concentração de tiosulfinatos não

apresentou diferença significativa ($p > 0.05$) com a temperatura, com exceção do tempo de 6 minutos que apresentou diferença significativa ($p < 0.05$) na temperatura de branqueamento de 80°C.

Através da análise de componentes principais, fazendo uso do dendograma foi possível agrupar os tratamentos de branqueamento (Figura 6, do Capítulo 2) de acordo com as taxas de perdas nos fatores de qualidade e concluiu-se que após os seis minutos de branqueamento a concentração de tiosulfatos e atividade antioxidante permaneceram estáveis.

Para avaliar a cinética de degradação da atividade antioxidante foi empregado o modelo de conversão fracionada (Equação 7 do Capítulo 2) proposto por Rizvi, & Tong (1997), no qual depois de um prolongado tempo de aquecimento há uma atividade residual constante e estável. Observou-se o aumento da constante de velocidade com o aumento da temperatura, que variou de 0,243 para 1,255 min^{-1} (Tabela 2 do Capítulo 2). Para o estudo da cinética de degradação dos tiosulfatos foram aplicados diferentes modelos matemáticos, devido à complexidade das reações que envolvem os compostos organosulfurados (Tabela 3 do Capítulo 2). O modelo de Gompertz modificado foi o que apresentou melhor ajuste dos dados com valores de R^2 superiores a 0,98 e aumento significativo da constante de velocidade com o aumento da temperatura.

Nos parâmetros de cor L^* , a^* e b^* estudados durante o branqueamento em água e em vapor, foi possível observar o aumento do parâmetro L^* com o tempo de branqueamento e diminuição do parâmetro a^* e b^* , resultando em amostras mais claras, esverdeadas e azuladas. Quanto ao índice de escurecimento (IE) ocorreu diminuição com o aumento do tempo e da temperatura de branqueamento e a maior diferença total de cor (ΔE) em relação à amostra in natura foi obtida no branqueamento em vapor a partir dos 8 minutos (Tabela 1 do Capítulo 2). No estudo da cinética dos parâmetros de

cor foram empregados os clássicos modelos de ordem zero e de primeira ordem para os parâmetros b^* , *Chroma* e índice de escurecimento, mas os dados não se ajustaram bem a esses modelos, obtendo-se coeficientes de correlação menores que 0,7 para o modelo de ordem zero, e menores que 0,73 para o modelo de primeira ordem, razão pela qual se optou por empregar o modelo de conversão fracionada (Equação 7 do Capítulo 2). Constatou-se bom ajuste dos dados nesse modelo com coeficientes de correlação maiores que 0,96 (Tabela 4 do Capítulo 2). Como resultado do uso desse modelo observou-se que a constante de velocidade da reação aumentou com a temperatura, tanto para os parâmetros b^* , *Chroma* e índice de escurecimento.

No segundo artigo, capítulo 3, se apresenta o estudo da secagem do extrato de alho (*Allium sativum L.*) por *spray drying* usando temperaturas de secagem de 140 e 160°C sem e com o uso de agente encapsulante, goma guar parcialmente hidrolisada e goma arábica nas concentrações de 5 e 10%. O produto final foi analisado quanto ao teor de umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, cor, distribuição do tamanho das partículas, microestrutura, teores de açúcares e tiosulfatos.

Observou-se que os teores de umidade dos pós obtidos por *spray drying* com goma guar parcialmente hidrolisada, goma arábica e sem a presença dos agentes encapsulantes não apresentaram diferenças significativas ($p > 0.05$) entre si, com relação à temperatura de secagem e a concentração de goma (Tabela 2 do Capítulo 3). O menor conteúdo de umidade foi observado para amostra encapsulada com 5% de goma guar parcialmente hidrolisada na temperatura de secagem de 160°C. Contudo, a goma arábica também apresentou baixos teores de umidade, porém a pequena variação de umidade entre as amostras pode ser atribuída à estrutura química da goma arábica que tem um alto número de ramificações com grupos hidrofílicos (Tonon et al., 2009).

Em relação à atividade de água para as amostras de alho em pó sem adição de agente encapsulante produzidas nas temperaturas de 140 e 160°C não apresentaram diferenças significativas ($p>0.05$), porém ao adicionarmos os agentes encapsulantes a atividade de água dos pós diminuiu significativamente ($p<0.05$). Quando avaliada a influencia da temperatura de secagem para os pós obtidos com os encapsulantes, a atividade de água diminuiu significativamente com o aumento da temperatura. Quanto ao comportamento dos agentes encapsulantes, na temperatura de secagem de 140 e 160°C, amostras encapsuladas com goma arábica obtiveram significativamente os menores valores de atividade de água, entretanto não foi observada diferença significativa com o aumento da concentração do carreador.

A solubilidade dos produtos atomizados em pó foi expressa em % (Figura 1 do Capítulo 3), e não apresentou diferença significativa para todas as amostras de alho sem e com a presença de agente encapsulante com valores acima de $98.52\pm 0.01\%$. A higroscopicidade dos pós diminuiu com o aumento da temperatura e adição de agente encapsulante, amostras encapsuladas com goma arábica e goma guar parcialmente hidrolisada exibiram baixa higroscopicidade (Figura 2 do Capítulo 3).

Quando estudado os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* no pó obtido por *spray drying* sem e com adição de agente encapsulante a 140 e 160°C (Tabela 3 do Capítulo 3), observou-se que os valores de L^* foram significativamente maiores ($p<0.05$) na temperatura de 140°C em comparação com amostras produzidas à temperatura de 160°C, indicando coloração mais escura nas amostras atomizadas a temperatura mais elevada, devido à maior influencia da reação de Maillard que envolve açúcares redutores e aminoácidos (Gálvez et al., 2009), este tipo de alteração nos alimentos processados está relacionado com o tipo e a quantidade de carboidratos (açúcares principalmente) presente no alimento. O resultado são formações de pigmento escuro

denominado melanoidina, os pós obtidos com presença de encapsulantes apresentaram-se significativamente ($p < 0.05$) mais escuros quando comparadas com o pó sem encapsulantes. Quanto aos parâmetros a^* e b^* , amostras atomizadas a 140°C , com goma guar parcialmente hidrolisada e sem a presença de encapsulante, apresentaram-se mais esverdeadas ($-a^*$). De outro lado as amostras produzidas a 160°C resultaram em pós mais amarelados que a 140°C , sendo significativamente maiores os valores de b^* nas amostras nas quais não foi usado encapsulantes.

O índice de escurecimento aumentou significativamente com a temperatura ($p < 0.05$), sendo maior nas amostras sem encapsulantes. O aumento do IE com a elevação da temperatura está relacionado à reação de Maillard (Leeratanarak et al., (2006) (Tabela 3 do Capítulo 3). Entretanto, segundo Berbabri et al. (2003) menciona que a principal perda de qualidade no processamento do alho é causada pelo escurecimento, que ocorre devido à ação da enzima polifenoloxidase sobre os compostos fenólicos, os quais são oxidados a ortoquinonas e estes polimerizam facilmente formando compostos escuros, ou seja, as melaninas. Também há relação de compostos contendo enxofre como tiosulfatos com as reações de escurecimento (Wang et al., 2008),

Quanto ao diâmetro médio das partículas de suco de alho em pó sem e com a presença de encapsulante, produzidas a 140 e 160°C (Tabela 6 do Capítulo 3), verificou-se que o aumento da temperatura resultou em pós com maiores diâmetros médios com exceção das partículas sem encapsulante e com de 10% de goma guar parcialmente hidrolisada. Da mesma forma, partículas com diâmetro médio maiores foram obtidas com o aumento da concentração de encapsulante, fato que pode ser relacionado ao aumento da viscosidade da mistura alimentada no *spray dryer* (Ferrari et al., 2012). Em nosso estudo verificou-se que todas as partículas apresentaram diâmetros

médios próximos a 10 μ m, caracterizando-se como micropartículas de alta solubilidade devido à maior área superficial (Benet et al., 2002).

A microestrutura dos pós atomizados foi visualizada através de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 5000x, onde observaram-se micropartículas de formato esférico com irregularidades o que é característico das partículas produzidas pelo processo de *spray drying* (Figura 3 do Capítulo 3) que, segundo Thies (2001), as depressões que aparecem na superfície das microcápsulas são formadas devido à contração das partículas durante a secagem e o resfriamento. Além disso, a extensão das depressões observadas em microcápsulas produzidas por *spray drying* é função da natureza do agente carreador utilizado.

Em relação ao teor de açúcares observou-se que com o aumento da temperatura do ar de secagem os teores de inulina diminuíram e glicose e frutose aumentaram significativamente, indicando a degradação das longas cadeias de inulina, que é constituída por uma cadeia principal de unidades de frutose e por uma molécula de glicose na porção inicial da cadeia linear de frutose, após a termólise ou reação de decomposição térmica, houve a formação concomitante de produtos de degradação de baixo peso molecular (Tabela 5 do Capítulo 3).

No que diz respeito à concentração de tiosulfinatos durante trinta dias de armazenamento, observou-se que amostras secas sem o uso de goma a 140°C e com o emprego de gomas com 10% de concentração e temperatura de 160°C, foram as condições nas quais se obtiveram as menores perdas de tiosulfinatos após secagem e maior estabilidade durante a estocagem. Através da análise de componentes principais verificou-se que as amostras encapsuladas poderão ser divididas em três grupos diferentes: os dois primeiros grupos que correspondem a amostras secas a 140°C com 5% e 10% de goma arábica e goma guar parcialmente hidrolisada, respectivamente e, o

terceiro grupo dos tratamentos com goma guar parcialmente hidrolisada e arábica a 160°C.

As amostras produzidas sem encapsulantes, apesar de ter tido boa solubilidade, altos teores de tiosulfatos e maiores teores de inulina, foi necessário adicionar encapsulantes para diminuir a higroscopicidade e aumentar transição vítrea, pois o alho em pó pode servir como suplemento de alicina que é liberada no intestino, contudo se faz necessário o emprego de agente encapsulante capaz de resistir ao pH ácido do estomago e poder proteger a atividade deste componentes, podendo ser empregado fibra solúvel, tal como as gomas usadas em nosso estudo que caracterizam-se pelo seu efeito prebiótico.

Bibliografia

- Agüero, M. R., Ansorena, S. I., & Roura, C. E. (2008). Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *Food Science and Technology*, 41, 401–407.
- Aguilera, J. M., & Stanley, D. W. (1990). *Microstructural Principles of Food & Engineering*. 1. ed. Cambridge: Elsevier Applied Science. 343p.
- Aguilera, J. M. (2005). Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*, 67, 3-11.
- Ahmed, M., Akter, M. S., Lee, J., & Eun, J., (2010). Encapsulation by *spray drying* of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. *Food Science and Technology*, 43, 1307-1312.
- Ali, M., Al-Qattan, K. K., Al-Enezi, F., Khanafer, R. M. A., & Mustafa, T. (2000). Effect of allicin from garlic powder on serum lipids and blood pressure in rats fed with a high cholesterol diet. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 62, 253–259.
- Amagase, H. P., Petesch, B. L., Matsuura, H., Kasuga, S., & Itakur , Y. (2001). Intake of garlic and its bioactive components. *Journal of Nutrition*, 131, 955-962.
- Amagase, H. & Milner, J. (1993) Impact of various sources of garlic and their constituents on 7,12-dimethylbenz[a]anthracene binding to mammary cell DNA. *Carcinogenesis*. 14, 1627–1631.
- Azeredo, C. M. (2005). Encapsulação: aplicação á tecnologia de alimentos. *Alimentos e Nutrição*, 16, 89-97.
- Baker, R. (1986). *Controlled release of biologically active agents*. New York: John Wiley & Sons. p. 206-214.

- Bakowska-Barczak, A.M., & Kolodziejczyk, P.P., (2010). Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. *Ind. Crops Prod.*, doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.002.
- Banerjee, S. K., Mukherjee, P. K., & Maulik, S. K. (2003). Garlic as an antioxidant: The good, the bad and the ugly. *Phytotherapy Research*, 17, 97–106.
- Banga, J. R., & Singh, R. P. (1994). Optimization of air drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 23, 189-211.
- Barreiro, J. A., Milano, M., & Sandoval, A. J. (1997). Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, 33, 359-371.
- Barros, F. A. R. D., & Stringheta, P. C. (2006). Microencapsulamento de antocianinas - uma alternativa para o aumento de sua aplicabilidade como ingrediente alimentício. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 36, 18-24.
- Bhagyalakshmi, N. N. Thimmaraju, L. Venkatachalam, K., Chidambara, M. K., & Sreedhar. (2005). Nutraceutical Applications of Garlic and the intervention of Biotechnology. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 607-621.
- Blake, G. J., Ridker, P. M. (2003). C-reactive protein and other inflammatory risk markers in acute coronary syndromes. *J Am Coll Cardiol.*;41, 37-42.
- Block E., Putman, D., & Zhao, S. (1992). Allium chemistry: GC-MS analysis of thiosulfinates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive, and Chinese chive. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 243-2438.
- Block, E., Ahmad, S., Catalfamo, J. L., Mahendra, K. J., & Castro, R. A. (1986). Antithrombotic organosulfur compounds from garlic: Structural,mechanistic, and synthetic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 7045–7055.

- Borek, C. (2001). Antioxidant health effects of aged garlic extract: recent advances on the nutritional effects associated with the use of garlic as supplement. *Journal of Nutrition*, 131, 1010-1015.
- Badreldin, H. A., Ziada, A., & Blunden, G. (2009). Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 1-8.
- Brazel, C.S. (1999). Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World*, 44, 6, 388-393.
- Brewer, S. (2001). Sounding off about cholesterol. *World of Food Ingredients*, 8, 30–31
- Brod, F. P. R., Alonso, L. F. T., & Park, K. J. (1999). Secagem de produtos agrícolas. XI SEMEAGRI - Semana de Engenharia Agrícola da Unicamp. Campinas: Agrológica Empresa Júnior de Eng. Agrícola, 122 p.
- Cabello, C. (2005). Extração e pré-tratamento químico de frutanos de yacon, *Poymnia sanchifolia*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 202-207.
- Campbell, J. H., Efendy, J. L., Smith, N. J., & Campbell, G. R.(2001). Molecular basis by which garlic suppresses atherosclerosis. *Journal of Nutrition*; 131,1006-1009.
- Cano-Chauca, M., Stringheta, P. C., Ramos, A. M., & Vidal, C. J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5, 420–428.
- Cao, G., Sofic, E., & Prior, L. R. (1996). Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 3426-3431.
- Castañón, X., López-Malo, A., & Argai, A. (1998). Effect of storage temperature on the microbial and color stability of banana purees prepared with the addition of vanillin or potassium sorbate. *Food Science and Technology*, Int. 4: In press.

- Cheng, L., Chen, H., Sheen, L., Kung, Y., Chen, P., & Lii, C. (1998). Effect of garlic oil on hepatic arachidonic acid content and immune response in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4642–4647.
- Corradini, M. G., Peleg, M. (2006). Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat process and atorage with non-linear kinetic models. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 24-34.
- Coussement, P. A. (1999). Inulin and Oligofructose: Safe Intakes and Legal Status. *The Journal of Nutrition*, 29, 1412–1417.
- Coxam, V. (2005). Inulin-type fructans and bone health: satate of the art and perspectives in the management of osteoporosis. *British Journal of Nutrition*, 93, 111-123.
- Cruz, R. M., Vieira, M. C., Silva, C. L. (2006). Effect of heat and termosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*). *Journal of food Engineerin*, 72, 8-15.
- Danilatos, G. D. (1993). Introductionto the ESEMinstrument. *Microscopy Research and Technique*, 25, 354-361.
- Dib Taxi, C. (2001). Microencapsulated camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice obtained by spray drying (in Portuguese). *PhD Thesis, Faculty of Food Engineering, State University of Campinas, Brazil.* , 166.
- Dziejack, J. D. (1988). Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*, 42, 136-148.
- Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A., Romero, J. T. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82, 246–252.

- Fante, L., & Noreña, Z. P. (2012). Study of the enzymatic inactivation and changes in color of garlic (*Allium sativum* L.) treated under different blanching conditions. *Journal of Food Engineering*, 108, 436-443.
- Farhath, K. (1997). Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 61, 1482–1485.
- Favaro-Trindade, S. C.; Pinho, C. S.; Rocha, A. G. (2008). Review: Microencapsulation of food ingredients. *Journal of Food Technology*, 11, 103-112.
- Fennema, O. (1996). *Food Chemistry*. 3^a ed., 1262p.
- Fennema, O. R. (1993). *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia S.A. Zaragoza (España).
- Femenia, A. (2007). High-value co-products from plants: cosmetics and pharmaceuticals. In K. W. Waldron (Ed.), *Waste management and co-product recovery in food processing*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Ferrari, C. C., Germer, M. P. S., Alvim, D. I., & Vissotto, Z. F. (2012). Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 1237–1245.
- Figueira, G. M., Park, K. J., Brod, F. P. R., & Honório, S. L. (2004). Evaluation of desorption isotherms, drying rates and inulin concentration of chicory roots (*Cichorium intybus* L.) with and without enzymatic inactivation. *Journal of Food Engineering*, 63, 273–280.
- Franck, A. (2002). Technological functionality of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*, Cambridge, 87, 287-291.
- Gálvez, A. V., Scala, K., Rodríguez, K., Mondaca, R. L., Miranda, M., López, J. & Won, M. P. (2009). Effect of air-drying temperature on physico-chemical

- properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. *Hungarian*). *Food Chemistry*, 117, 647–653.
- Gibbs, B. F. (1999). Encapsulation in the food industry: a review. *Journal Science and Nutrition*, 50, 213-224.
- Gibson, G. R., Willis, C. & Loo, J. V. (1994). Non-digestible oligosaccharides and bifidobacteria: implications for health. *International Sugar Journal*, 96, 381-387.
- Goula, A. M., & Adamopoulos, K. G. (2005). Spray drying of tomato pulp in dehumidified air. II. The effect on powder properties. *Journal of Food Engineering*, 66, 35–42.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 330–347.
- Hatamipour, M. S., Kazemi, H. H., Nooralivand, A. & Nozarpour, A. (2007). Drying characteristics of six varieties of sweet potatoes in different dryers. *Food and Bioproducts Processing*, 85, 171–177.
- Haully, M. C. (2002). Inulin and Oligofructosis: a review about functional properties. 23, 105-118.
- Heath, H. B. (1982). Spray dried flavors: ingredients of the future. *Food, Flavorings, Ingredients, Packing and Processing*. 4, 7-8.
- Heath, H. B.; Reineccius, G. A. (1986). *Flavor Chemistry and Technology*. 1.ed. New York: 442 p.
- Holub, B. A. P. (2002). Organosulfur compounds from garlic. *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects*. cap.2 p. 213-279.
- Ichikawa, M., Ide, N., Yoshida, J., Yamaguchi, H., & Ono, K. (2006). Determination of seven organosulfur compounds in garlic by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1535–1540.

- Jackson, L. S. & Lee, K. (1991). Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 24, 289–297.
- Jaiswal, K. A., Gupta, S., Ghannam, N. (2012). Kinetic evaluation of colour, texture, polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment. *Food Chemistry*, 131, 63–72.
- James, B. (2009). Advances in “wet” electron microscopy techniques and their application to the study of food structure. *Trends in Food Science and Technology*, 20, 114-124.
- Jastrzebski, Z., Leontowicz, H., Leotowicz, M., Namiesnik, J., Zachwieja, Z., & Barton, H. (2007). The bioactivity of processed garlic (*A. sativum L.*) as shown in vitro and in vivo studies on rats. *Food and Chemistry Toxicology*, 45, 1626–1633.
- Kalt, W. (2005). Effects of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. *Journal of Food Science*, 70, 11-18.
- Kang, N. S., Moon, E. Y. Cho, C. G., & Pyo, S. (2001). Immunomodulating effect of garlic component, allicin, on murine peritoneal macrophages. *Nutrition Research*, 21, 617–626.
- Kim, S., Kubota, K., & Kobayashi, A. (1997). Antioxidant activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 1482-1485.
- Kha, T. C., Nguyen, M. H., & Roach, P. D. (2010). Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*, 98, 385–392
- Koch, H. P., & Lawson, L. D. (1996). Garlic: The Science and Therapeutic Application of *Allium sativum L.* and Related Species. *Williams & Wilkins, Baltimore* .

- Kondo, T. (2001). Microcapsules: Their science and technology Part III. Industrial, medical and pharmaceutical applications. *Journal of Oleo Science*, 50, 143–152.
- Krest, I., Glodek, J., & Keusgen. (2000). Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some *Allium* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3753–3760.
- Krest, I. (2001). Gender may affect the action of garlic oil on plasma cholesterol and glucose levels of normal subjects. *Journal of Nutrition*, 131, 1471–1478.
- Labuza, T. P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 15-24.
- Labuza, T. P. (1982). Shelf-life dating of foods. 1 edição, USA: Food e Nutrition Press.
- Lanzotti, V. (2006). The analysis of onion and garlic. *Journal of Chromatography*, 1112, 3-22.
- Lawson, L. D., Wang, Z. J., & Hughes, B.G. (1992). Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfinates in commercial garlic products. *Planta Medicine*, 57, 363-370.
- Lawson, L. D., Wang, J. Z., & Papadimitriou, D. (2001). Allicin release under simulated gastrointestinal conditions from garlic powder tablets employed in clinical trials on serum cholesterol. *Planta Medicine*, 67, 13-18.
- Leeratanarak, N., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2006). Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, 77, 635–643.
- Leite, J. T. (2001). Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por spray dryer. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas, SP: [s.n.].

- Lenart, A (1996). Osmo-convective drying of fruits and vegetables: technology and application. *Drying Technology*, 14, 391-413.
- Leonel, M., Oliveira, M., Mischán, M. M., & Pinho, S. Z. (2006). Chemical Composition and Sugar Profile of Jerusalem Artichoke Tubers under Different Storage Conditions. *Brazilian Journal Food Technology*, 9, 109-113.
- Li, Y., Xu, S., & Sun, D. (2007). Preparation of garlic powder with high allicin content by using combined microwave–vacuum and vacuum drying as well as microencapsulation. *Journal of Food Engineering*, 83, 76–83.
- Li, X., Anton, N., Arpagaus, C., Belleteix, F., Vandamme, F. T. (2010). Nanoparticles by spray drying using innovative new technology: The Büchi Nano Spray Dryer B-90. *Journal of Controlled Release*, 147, 304–310.
- Little, A. C. (1976). Physical measurements as predictors of visual appearance. *Food Technology*, 30, 74-82.
- Liu, L., & Yeh, Y. Y. (2002). S-alk(en)yl cysteines of garlic inhibit cholesterol synthesis by deactivating HMG-CoA reductase in cultured rat hepatocytes. *Journal of Nutrition*, 132, 1129-1134.
- Lopes, A., Mattietto, R. A., Menezes, H. C. (2005). Stability of frozen pitanga pulp. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 553-559.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Internacional Journal os Food and Techonology*, 41, 1-21.
- Mayer, A. M. (2006). Polyphenol oxidases in plants and fungi: Going places? A review. *Phytochemistry*, 40, 2369-2373.

- Marfil, P. H. M., Santos, E. M., & Telis, V. R. N. (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *Food Science and Technology*, 41, 1642 e 1647.
- Meyer, D. E. (2011). Inulin as texture modifier in dairy products. *Food Hydrocolloids* , doi:10.1016/j.foodhyd.2011.04.012.
- Mousa, A. S. (2001). Discovery of angiogenesis inhibition by garlic ingredients: Potential anti-cancer benefits. *FASEB Journal*, 15, 117.
- Moraes, F. P., & Colla, L. M. (2006). Alimentos funcionais e nutraceuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v.3, n.2, p. 109-122.
- Nakagawa S., Sumiyoshi, H., Masamoto, K., Kanezawa, A., Harada, H., Na-kagami, S., Date, S., Yokota, A., Nishikawa, M. & Fuwa, T. (1984) Acute and subacute toxicity tests of a ginseng and garlic preparation containing vitamin B 1 (*Leopin-five*). *Oyo Yakuri*. 27, 1133–1150.
- Namiki, M. (1990). Antioxidant/antimutagens in food. *Critical Reviews en Food Science an Nutrition*, 29, 273-300.
- Narinder, K. G. (2002). Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition. *Journal of Biosciences*, 27, 703-714.
- Ndiaye, C., Xu, S., & Wang, Z. (2009). Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica L.*) slices. *Food Chemistry*, 113, 92–95.
- Neto, T., R. O., Vitali, A. A., Moura, S. C. S. R. (2004). Introdução à cinética de reação em alimentos. In: Reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: ITAL. 3ª ed. P. 63-83.
- Neves, I. (2007). Cultivo de Alho. Rede de Tecnologia da Bahia - RETEC.

- Nicoli, M. C., Anese, M., & Parpinel, M. (1999). Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Science Technology*, 10, 94-100.
- Ninfali, P., & Bacchiocca, M. (2003). Polyphenols and antioxidant capacity of vegetables under fresh and frozen conditions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 2222–2226.
- Ochoa, M., Kessler, A., Pirone, B. N., Marquez, C. A., Michelis, A. (2002). Shrinkage during convective drying of whole rose hip (*Rosa Rubiginosa L.*) fruits. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35, 400-406.
- Oliveira, C.; Souza, R.; Mota, J. (2003). Determination of the harvest date for garlic cultivars. *Brazilian Horticulture*, 21, 506-509.
- Ordóñez, J. A. Tecnología de Alimentos – Componentes dos Alimentos e Processos, I ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2005, v. 1.
- Palazón, M. A., Conesa, D., Abellán, P., Ros, G., Romero, F., Vidal, M. L. (2009). Determination of shelf-life of homogeized apple-based beikost storage at different temperatures using Weibull hazard model. *Food Science and Technology*, 42, 319-326.
- Park, K. J., Yado, M. K., Brod, F. P. (2001). Estudo da secagem de pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 21,n.3
- Pezzutti, A. & Crapiste, G. H. (1997). Sorptional Equilibrium and Drying Characteristics of Garlic. *Journal of Food Engineering*, 31, 113-123.
- Pietta, P. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63, 1.035-1.042.
- Prasad, K., Laxdal, V. A., Yu, M., & Raney, B. L. (1996). Evaluation of hydroxyl radical-scavenging property of garlic. *Biochemistry*, 154, 55–63.

- Puupponen-Pimiä, R., Häkkinen, S. T., Aarni, M., Suortti, T., Lampi, A., Euroola, M., Piironen, V., Nuutila, A. M., & Oksman-Caldentey, K. (2003). Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1389–1402.
- Quek, S. C. (2007). The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 386–392.
- Qi, Z., & Xu, A. (1999). Starch-based ingredients for flavour encapsulated. *Cereal Foods World*, 44, 406-465.
- Quintas, M., Brandão, T. R. S., & Silva, C. L. M. (2007). Modelling autocatalytic behaviour of a food model system-Sucrose thermal degradation at high concentrations. *Journal of Food Engineering*, 78, 537–545.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 19, 331-339.
- Rahman K., & Lowe, G. M. (2006). Garlic and cardiovascular disease: a critical review. *Journal of Nutrition*, 136, 736–740.
- Re, M. I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, New York, 16, 1195-1236.
- Rejano, L. A. H., Sanchez, A., & Montano, A. (1997). Chemical characteristics and storage stability of pickled garlic prepared using different processes. *Journal of Food Science*, 62, 1120-1123.
- Righetto, A. (2003). Physicochemical characterization and stability of acerola juice microencapsulated by spray drying and freeze drying. *PhD Thesis, Faculty of Food Engineering, State University of Campinas, Brazil*, 178.
- Risch, S. J. (1995). Encapsulation and controlled release of food ingredients. *American Chemical Society*, 214, 2-7.

- Rizvi, A. F., & Tong, C. H. (1997). Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. *Journal of Food Science*, 62, 1–7.
- Roberfroid, M. B. (1993). Dietary fiber, inulin and oligofructose: a review comparing their physiological effects. *Food Science and Nutrition*, 33, 103-148.
- Roberfroid, M. B. (1999). Concept in functional foods: the case of inulin and oligofructose. *The Journal of Nutrition*, 129, 1398-1401.
- Roberfroid, M. B. (2002). Functional foods: concepts and application to inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*, 87, 139-143.
- Roberfroid, M. B. (2005). Introducing inulin-type fructans. *British Journal of Nutrition*, 93, 13-25.
- Ronkarta, S. N., Bleckera, C. S., Fourmanoir, H., Fougnes, C., Deroanne, C., Herck, J. V., & Paquot, M. (2007). Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, 604, 81–87.
- Roos, Y., & Kaushik, V. (2007). Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. *Food Science and Technology*, 40, 1381–1391.
- Rosenberg, M., & Sheu, T. (1995). Microencapsulation of Volatiles by Spray-Drying in Whey Protein-Based Wall Systems. *International Dairy Journal*, 6, 273–284.
- Roy, M. K., Takenaka, M., Isobe, S., Tsushida, T. (2007). Antioxidant potential, anti-proliferative activities, and phenolic content in water-soluble fractions of some commonly consumed vegetables: effects of thermal treatment. *Food Chemistry*, 103, 106-114.
- Sacilik, K., & Unal, G. (2005). Dehydration Characteristics of Kastamonu Garlic Slices. *Biosystems Engineering*, 92, 207–215.

- Saenz, C., Sepulveda, A. E., & Calvo, C. (1993). Color changes in concentrated juices of prickly pear (*Opuntia ficus indica*) during storage at different temperatures. *Lebensm. Wiss.-U-Technology*, 26, 417-421.
- Sapers, G. M., & Douglas, F. W. (1987). Measurement of enzymatic browning at cut surfaces and in the juice of raw apple and pear fruits. *Journal of Food Science*, 52, 1258 -1263.
- Scher, F. C., Rios, O. A., & Noreña, Z. P. C. (2009). Hot air drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and its effect on sugar concentrations. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2169–2175.
- Schorr-Galindo, S., & Guiraud, J. P. (1997). Sugar potential of different jerusalém cultivars according to harvest. *Bioresource Technology*, 60, 15-20.
- Sedoguchi, E., Carmo, M. G., & Parraga, M. (2002). Características Morfológicas, de Produção e Efeitos da Vernalização sobre Cultivares de Alho em duas Épocas de Plantio em Seropédica. *Agronomia*, RJ: v. 36.
- Shahidi, F., & Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33, 501-547.
- Sharma, A. D., Kainth, S., & Gill, P. K. (2006). Inulinase production using garlic (*Allium sativum*) powder as a potential substrate in *Streptomyces* sp. *Journal of Food Engineering*, 77, 486–491.
- Shukla, Y., & Kalra, N. (2007). Cancer chemoprevention with garlic and its constituents. *Cancer Letters*, 247, 167–181.
- Siems, W. G., Scherat, T., Behrend, H., Brenke, R., Jakstadt, M., & Conradi, E. (1996). Influence of *Allium sativum* Linne on oxidative stress status: A clinical investigation. *Proceedings of the international symposium on natural antioxidants. Molecular mechanisms and health effects*, 188–195.

- Slavin, L. J., & Greenberg, A. N. (2003). Partially hydrolyzed guar gum: clinical nutrition uses. *Clinical Nutrition*, 6, 549-552.
- Sun, M. K., Kubota, K., & Kobayashi, A. (1997). Antioxidative activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 1482–1485.
- Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - UNICAMP (2006). Versão II. 2ª ed. - Campinas, SP.
- Tapiero H, D. M., & Townsend, K. D. (2004). Compostos orgânicos de enxofre a partir de Alliaceae na prevenção de patologias humanas. *Biomed Pharmacother*. 58, 183-193.
- Thies, C. (2001). Microcapsule characterization. Microencapsulation of food ingredients. *Leatherhead Publishing*, 31-54.
- Tonon, R.V., Brabet, C., Pallet, D., Brat, P., & Hubinger, D.M. (2009). Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 1950–1958.
- Van Loo, J (1995). On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet. *Food Science and Nutrition*, 35, 525-552.
- Verbeken, D., Derckx, S., & Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Microbiol Botechnol*, 63, 10-21.
- Vieira, R. L. (2004). Caracterização genética dos acessos do banco ativo de germoplasma de alho (*Allium sativum* L.) de Santa Catarina. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Recursos Genéticos Vegetais).

- Weemaes, C., Ooms, V., Indrawati, L., Van den Broeck, I., Van Loey, A., & Hendrickx, M. (1999). Pressure-temperature degradation of green color in broccoli juice. *Journal of Food Science*, 64, 504-508.
- Wendt, S. C. (2006). Análise da mudança de cor em concretos submetidos a altas temperaturas como indicativo de temperaturas alcançadas e da degradação térmica. 186p. Dissertação
- Willett, C. W. (1994). Diet and health: what should we eat? *Science*, 264, 532-537.
- Wu, C. C., Sheen, L. Y., Cheen, H. W., Tsai, S. J., & Lii, C. K. (2001). Effects of organosulfur compounds from garlic oil on the antioxidation system in rat liver and red blood cells. *Food and Chemical Toxicology*, 39, 563–569.
- Yin, M., & Cheng, W. (1998). Antioxidant activity of several Allium members. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 563–569.
- Yoon, S., Chu, D., & Juneja, R. (2006). Physiological functions of partially hydrolyzed guar gum. *J.Clin. Biochem. Nutr.* 3, 134-144.
- Zhang, D., & Hamauzu, Y. (2004). Phenolics ascorbic acid carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. *Food Chemistry*, 88, 503-509.
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., & Riet, V. (1990). Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 1875–1881.