



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARCIA VALERIA LACERDA SOARES**

**DEFINIÇÃO DE MARCADORES QUÍMICOS POR ACOMPANHAMENTO DO  
PROCESSAMENTO TÉRMICO E ULTRASSOM DE PONTEIRA DE SUCO DE  
MARACUJÁ.**

**FORTALEZA**  
**2015**

MARCIA VALERIA LACERDA SOARES

DEFINIÇÃO DE MARCADORES QUÍMICOS POR ACOMPANHAMENTO DO  
PROCESSAMENTO TÉRMICO E ULTRASSOM DE PONTEIRA DE SUCO DE  
MARACUJÁ

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial  
para a obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia Química. Área de  
Concentração: Desenvolvimento de  
Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Dr. Edy Sousa de Brito

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

---

S655d      Soares, Márcia Valéria Lacerda.

Definição de marcadores químicos por acompanhamento do processamento térmico e ultrassom de ponteira de suco de maracujá / Márcia Valéria Lacerda Soares. – 2015.

59 f. : il. color. enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito.

1. Engenharia química. 2. Frutas. I. Título.

---

CDD 660

MARCIA VALERIA LACERDA SOARES

DEFINIÇÃO DE MARCADORES QUÍMICOS POR ACOMPANHAMENTO DO  
TRATAMENTO TÉRMICO E ULTRASSOM DE PONTEIRA DE SUCO DE  
MARACUJÁ

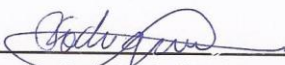
Dissertação apresentada à Coordenação  
do Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal do Ceará, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química. Área de  
concentração: Processos Químicos e  
Bioquímicos.

Aprovada em: 24 / 02 / 2015

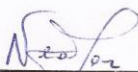
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edy Sousa de Brito  
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dra. Sueli Rodrigues  
Universidade Federal do Ceará



Dr. Nédio Jair Wurlitzer  
Pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical

À Deus,

aos meus pais Jorge e Emidia,

às minhas irmãs, aos meus amigos e

a todos aqueles que colaboraram na

execução desse trabalho,

**DEDICO.**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço à Deus, por ser meu refúgio, por ter me dado força e determinação para que eu pudesse alcançar meus objetivos, por ter me rodeados de pessoas maravilhosas que me ajudaram na minha caminhada.

Aos meus pais Jorge e Emidia pelo dom da vida! Por acreditarem em mim e serem minha fonte de inspiração.

Às minhas irmãs Camila e Mariana pelo apoio e amizade, por estarem sempre dispostas a me ajudar.

Ao meu orientador Dr. Edy Brito, pela orientação, ensinamentos, por estar sempre disposto a ajudar, pela paciência e confiança e pela enorme contribuição em meu trabalho.

Ao Nédio e a Sueli por gentilmente aceitarem fazer parte da banca e pelo enriquecimento do trabalho com suas contribuições.

Aos colegas de mestrado, em especial Carol Gondim e Djany pela excelente convivência, pelos conselhos, solidariedade e pela disposição em ajudar.

À minha querida equipe “equipotência”: Carol Pereira, Morgana, Nara, Jéssica, Talita, Raquel e Johnnathan pela convivência, incentivo e apoio prestados.

Às minhas grandes amigas Rosy, Vitória, Larissa, Dayana e Lana por me incentivarem sempre, por estimularem meus conhecimentos, pela amizade desde a graduação.

Às amigas de infância Juliara, Inara e Rayssa por serem sempre tão presentes, por me aconselharem e me ajudarem em todas as etapas da minha vida.

Aos colegas do laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais: Adriana, Isabel, Karine, Patrícia, Jeferson, Ana Maria e Marcelo e aos técnicos Lorena, Tigressa e Paulo pela ajuda nas análises para concretização deste projeto e pelos bons momentos e companheirismo.

Ao meu namorado Welson, pelo apoio, paciência e compreensão. Por estar sempre presente me aconselhando sempre que foi necessário.

À Capes, pelo apoio financeiro.

À Embrapa Agroindústria Tropical pelas instalações concedidas durante a realização da parte experimental da minha dissertação.

A Universidade Federal do Ceará, especialmente ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização do mestrado.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível o cumprimento de mais esta etapa.

## RESUMO

Dentre as espécies existentes de maracujá, somente três são utilizadas pela indústria e, entre estas, exclusivamente a *Passiflora edulis* atende ao mercado de alimentos, pois além desta espécie possuir atributos sensoriais bastante atrativos, ainda possui diversos benefícios para melhoria da saúde. Entretanto, nem sempre as características da fruta *in natura* são mantidas após serem processadas. Sendo assim, este estudo tem por objetivo avaliar o perfil de metabólitos presentes em suco de maracujá após o tratamento térmico de pasteurização e de esterilização em diferentes condições de tempo e temperatura e ainda avaliar o efeito do tratamento térmico no suco utilizando-se processamento com ultrassom. As variáveis utilizadas no processamento térmico foram tempo de retenção (0, 4, 15, 30 e 60 segundos), temperatura (85 e 140°C) e para o processo não térmico com ultrassom de ponteira foram variadas as potências (50.000, 75.000 e 100.000 W/L) e o tempo (1; 2,5; e 5 min). Para extração dos compostos utilizou-se metanol e foi feita a identificação das amostras em UPLC-MS. Também foram realizadas análises de ressonância magnética (RMN) e Polifenóis Extraíveis Totais (PET). Para o tratamento de dados foi feita análise do componente principal (PCA) para o UPLC-MS e RMN. Os resultados foram comparados a uma amostra controle, tendo sido encontrados 27 picos, dos quais 4 foram degradados, 7 foram formados e 16 permaneceram inalterados para o tratamento térmico e para o ultrassom de ponteira não houve grandes variações, quanto ao teor de polifenóis, estes tornaram-se disponíveis com aumento da temperatura, bem como com potência mais alta por um tempo de 5 minutos. O processo térmico pode ser controlado a partir de dados obtidos sobre o perfil de suco de maracujá submetido a tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Frutas; HTST; UHT; UPLC-QToF; RMN.



## ABSTRACT

Brazil has a great biodiversity, which should be explored and transformed into food and products to be consumed. Among existing species of passion fruit, only three are used by industry and among these, exclusively the *Passiflora edulis* serves the food market, because this species has very attractive sensory attributes, also is related to several benefits to improve health. However, the fruit characteristics “in natura” are not always maintained after processing. Thus, this study aims to evaluate the metabolic profile present in passion fruit juice after heat treatment of sterilization further more pasteurization in different conditions of time and temperature and still submit the juice without heat treatment to a ultrasound processing. The studied variables in heat processing were retention time (0, 4, 15, 30 and 60 seconds), temperature (85 and 140 °C) and the non-thermal ultrasound process with power (50.000, 75.000 e 100.000 W/L) and time (1, 2.5 and 5 minutes). For the extraction of the compounds were used methanol, and sample identification performed in LC-MS. Also was carried out Nuclear Magnetic Resonance analysis (NMR) and Total Extractable Polyphenols (TEP). In the methodology employed for processing with ultrasound, the samples were subjected to different power and time. Then, was performed the same reading and extracting methodology used for heat processing. For treatment of the data was performed Principal Component Analysis (PCA) for LC-MS and NMR, the polyphenols were analyzed by the method described by Singleton and Rossi (1965), with adaptations. The results were compared to a control sample (no treatment). Were found 32 chromatographic peaks, of which 4 were degraded, 12 were formed and 16 remained unchanged. With increasing temperature, there was degradation of phenolic compounds. The heat process can be controlled from data obtained on the passion fruit juice profile submitted to heat treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Figura 1: Maracujás para obtenção do suco. ....  | 11                                   |
| Figura 2- Dendograma de dados autoescalados de todos os tratamentos e amostra controle do suco de maracujá sem aplicar PCA .....             | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| Figura 3: D Dendograma de dados autoescalados de todos os tratamentos e da amostra controle aplicando-se PCA.....                            | 21                                   |
| Figura 4: Escores e pesos da PC1 x PC2 do total das 28 amostras de suco de maracujá não tratado e tratado termicamente .....                 | 27                                   |
| Figura 5: Quimiometria analisando PC2xPC3 do suco de maracujá tratado termicamente. ....   | 29                                   |
| Figura 6: Espectro completo ilustrando a relação entre amostra não tratada (ST) e o último tratamento (140 °C/ 60 seg).....                  | 28                                   |
| Figura 7: Quimiometria das amostras do suco de maracujá tratados termicamente analisando-se compostos aromáticos .....                       | 30                                   |
| Figura 8: Quimiometria dos aminoácidos das amostras de suco de maracujá tratado termicamente .....   | 31                                   |
| Figura 9: a) compostos caracterizados no suco de maracujás; b) expansão da região de açúcares.....   | 32                                   |
| Figura 10: Quimiometria do suco de maracujá aplicando-se tratamento em ultrassom de ponteira com relação a concentração de carboidratos..... | 33                                   |
| Figura 11: Quimiometria quanto ao teor de aminoácidos do suco de maracujá utilizando-se ultrassom de ponteira .....                          | 34                                   |
| Figura 12: Quimiometria de suco de maracujá uilizando-se ultrassom de ponteira, analisando-se compostos aromáticos .....                     | 35                                   |

## LISTA DE TABELAS

|   |               |
|---|---------------|
| Tabela 1: Codificação das amostras do tratamento térmico.....   | 18            |
| Tabela 2 – Codificação das amostras tratadas com ultrassom de ponteira.. .....  | <b>1Erro!</b> |
| <b>Indicador não definido.</b>  |               |
| Tabela 3 -Valores integrados de áreas para cada tempo de retenção em todos os tratamentos.....                                    | 16            |
| Tabela 4 - Picos mais relevantes que apareceram com maior frequência .....  | 23            |
| Tabela 5 - Comparação de substâncias presentes em suco de maracujá e comparação com amostras submetidas a tratamento térmico..... | 24            |
| Tabela 6 - Substâncias encontradas na amostra controle e nas diferentes condições de tempo e potência.....                        | 22            |
| Tabela 7 -Polifenóis totais para diferentes tipos de <i>Passiflora</i> .....  | 23            |
| Tabela 8 -Teor de polifenóis totais para o tratamento térmico.....  | 24            |
| Tabela 9 - Teor de polifenóis totais para o tratamento com ultrassom de ponteira.....   | 25            |

## SUMÁRIO

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 1                                    |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA.....   | 3                                    |
| 2.1 Aspectos gerais do maracujá (gênero <i>Passiflora</i> ) .....                    | 3                                    |
| 2.2 Suco de maracujá.....  | 4                                    |
| 2.3 Compostos de importância funcional .....   | 5                                    |
| 2.3.1 Compostos fenólicos e atividade antioxidante.....                              | 5                                    |
| 2.3.2 Compostos fenólicos no maracujá .....  | 6                                    |
| 2.4 Efeito do processamento sobre as substâncias presentes em alimentos .....        | 6                                    |
| 2.4.1 Efeito do processamento sobre as substâncias presentes em suco de frutas ..... | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| 2.5 Utilização de processos não-térmicos.....  | 7                                    |
| 2.5.1 Processamento com ultrassom.....   | 8                                    |
| 2.6 Metabolômica.....  | 9                                    |
| 2.7 Quimiometria .....   | 10                                   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 11                                   |
| 3.1 Obtenção e preparo das amostras .....  | 11                                   |
| 3.2 Tratamento térmico e não térmico.....  | 12                                   |
| 3.3 Análises realizadas .....  | 13                                   |
| 3.3.1 Análises cromatográficas .....   | 13                                   |
| 3.3.2 Determinação do teor de polifenóis totais (PF) .....                           | 14                                   |
| 3.3.3 Análise de ressonância magnética (RMN) .....                                   | 14                                   |
| 3.3.4 Análise estatística .....  | 15                                   |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 15                                   |

|   |    |
|---|----|
| 4.1 Identificação de compostos presentes no suco de maracujá .....  | 15 |
| 4.1.2 Espectrometria de massas – Ultrassom de ponteira.....   | 22 |
| 4.2 Polifenóis extraíveis totais (PET).....   | 23 |
| 4.3 Resultados Ressonância Magnética.....   | 25 |
| 5 CONCLUSÕES .....  | 35 |
| REFERÊNCIAS .....   | 37 |
| Apêndice A- Pesos e escores do suco de maracujá tratado termicamente analisando-se PC1xPC2xPC3.....   | 43 |
| Apêndice B: Pesos e escores da PC1 de todas as amostras tratadas termicamente e do controle.....  | 44 |
| Apêndice C: Pesos e escores da PC1 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle. ....                                 | 45 |
| Apêndice D: Pesos e escores da PC 3 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle. ....                                | 46 |
| Apêndice E: Pesos e escores da PC1 x PC2 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle. ....                           | 48 |
| Apêndice F: Perfil cromatográfico de metabólitos do suco de maracujá sem tratamento térmico no modo negativo com tempo de retenção de 15 minutos..... | 48 |



## 1 INTRODUÇÃO

A busca por alimentos mais saudáveis cresce a cada dia pelo fato dos consumidores estarem preocupados com a saúde e o suco de frutas é uma alternativa bastante viável. O hábito de consumo do suco processado tem crescido pela falta de tempo para preparar-se um suco *in natura*, pela praticidade e também pela preocupação em consumir alimentos mais saudáveis (MATSUURA; ROLIM, 2002).

O consumo de frutas tropicais tem aumentado nacional e internacionalmente devido ao crescente reconhecimento de seu valor nutricional e terapêutico. O clima e as condições de plantio adequadas no Brasil têm contribuído para o aumento da oferta de frutas tropicais (LIMA, 2002). Nos últimos anos, a produção de sucos e néctares tem apresentado crescimento contínuo, caracterizando-se pela grande diversidade de espécies cultivadas, constituindo-se em grande parte por frutas de clima temperado, produzidas e consumidas, principalmente, no Hemisfério Norte (ADECE, 2013). Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – FAO (2014), a produção mundial de frutas gira em torno de 609 milhões de toneladas, tendo, atualmente, como os maiores produtores do mundo a China, a Índia e o Brasil, respectivamente, que juntos produzem 43,6% do total mundial e têm suas produções destinadas, principalmente, ao mercado interno. Os dez maiores produtores mundiais são responsáveis por pouco mais de 60% da produção total. Essa forte tendência de crescimento no consumo de frutos tropicais dá-se por seu aspecto nutritivo e efeitos terapêuticos. Dentre estes frutos, o maracujá possui destaque por seu valor nutritivo, além de ser um fruto de importância comercial, uma vez que o Brasil é um grande produtor e consumidor.

O Brasil é considerado um grande produtor e consumidor de maracujá com produção de 776 mil toneladas (IBGE, 2012). Mesmo sendo um valor considerável, o país ainda carece de cultivares de maracujazeiros azedo, doce, ornamentais e silvestres que possam ser exploradas comercialmente. Embora exista uma grande diversidade de espécies, somente uma possui a cadeia produtiva estabelecida no País: a *Passiflora edulis*, maracujazeiro azedo que produz o fruto comumente encontrado no varejo.

Para fazer o suco de maracujá, *Passiflora edulis* é a espécie mais utilizada por seu valor nutritivo e características sensoriais agradáveis. Porém, o maracujá é um dos frutos tropicais de mais difícil conservação, porque quando está sob condição natural ambiente no período de três a sete dias perde algumas de suas características, deixando seu aspecto visual menos atrativo. Isso ocorre por este fruto possuir intensa atividade respiratória e a excessiva perda de água pela transpiração, resultando murchamento (enrugamento) da casca, diminuindo a qualidade do fruto e, conseqüentemente, depreciando seu valor para comercialização (ARJONA *et al.*, 1992; MARCHI *et al.*, 2000; DURIGAN *et al.*, 2004). O maracujá é utilizado basicamente em forma de suco, então para que a vida útil deste suco seja aumentada, alguns processos ou pré-tratamentos podem ser utilizados, como processo térmico de pasteurização e de esterilização e pré – tratamento com ultrassom de ponteira.

Neste sentido, o objetivo dessa dissertação foi avaliar como o tratamento térmico de pasteurização e esterilização e também com tratamento não térmico utilizando-se ultrassom de ponteira afetam o perfil de metabólitos do suco de maracujá *Passiflora edulis*. Os objetivos específicos foram:

- Determinar o maior número possível de metabólitos do suco de maracujá, sejam eles conhecidos ou não.
- Avaliar a influência do tempo e da temperatura do processo térmico nos compostos fenólicos presentes no suco de maracujá.
- Avaliar a influência da potência e do tempo de tratamento de ultrassom de ponteira nos compostos fenólicos presentes no suco de maracujá.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Aspectos gerais do maracujá (gênero *Passiflora*)

Maracujá é um fruto que tem origem na América tropical, é cultivado em países de climas tropicais e subtropicais e pertence à família Passifloraceae e gênero *Passiflora*. Existem mais de 150 espécies nativas do Brasil e destas, 60 produzem frutos que podem ser utilizados direta ou indiretamente como alimento (COSTA *et al.*, 2013). Muitas das espécies são indicadas por possuírem características sedativas, diuréticas, analgésicas, vermífugas, anti-tumorais, incluindo também sua utilização no tratamento de dependência química, obesidade, controle de tremores e distúrbios nervosos diversos (DHARWAN *et al.*, 2004; COSTA; TUPINAMBÁ, 2005, ZERAIK *et al.* 2010).

O gênero *Passiflora* possui destaque, com três espécies importantes economicamente: *Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg – popularmente conhecida como maracujá amarelo ou azedo ou peroba -, *P. edulis* Sims - o maracujá roxo e o *P. alata* Ait - o maracujá doce (SÃO JOSÉ *et al.*, 2000). A espécie *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* é a mais cultivada, de maior importância pela qualidade dos seus frutos, pela divulgação junto aos consumidores e por incentivo da agroindústria, correspondendo a 95% dos pomares brasileiros (BERNACCI *et al.*, 2003). O maracujazeiro doce, o maracujazeiro roxo e outras espécies de menor importância constituem os outros 5%, e são direcionadas a mercados regionais, pois ainda são pouco conhecidas da maioria da população (MELETI, 2000).

O maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* forma *flavicarpa* Degener) é uma fruta amplamente cultivada e explorada por todo o território brasileiro, com vantajoso retorno econômico e despertando interesse dos fruticultores perante sua rápida produção em relação às demais frutíferas e pela boa aceitação no mercado (SAMPAIO *et al.*, 2008). Os frutos do maracujá-amarelo são ricos em vitaminas, minerais (LIMA, 2002), compostos fenólicos (TALCOTT *et al.*, 2003) e carotenoides (SOUZA *et al.*, 2004). A cor típica do suco é devido a presença de  $\beta$ -caroteno no maracujá-amarelo (UENOJO; MARÓSTICA-JUNIOR; PASTORE, 2007). A quantidade de vitaminas, compostos fenólicos e carotenoides em frutos é dependente de diversos fatores, como estágio de maturação e condições de armazenamento (VEBERIC; COLARIC; STAMPAR, 2008). Tais compostos são sintetizados por durante o desenvolvimento e maturação de frutos

com diferentes funções físicas e bioquímicas no órgão, participando dos mecanismos de defesa, atratividade e como antioxidantes (KADER, 2002; CHITARRA; CHITARRA, 2005).

O Brasil possui destaque por ser o maior produtor mundial de maracujá, sendo as ações de pesquisa e desenvolvimento ferramentas essenciais que contribuem para isso (IBGE, 2013). O maracujá, além de seus nutrientes essenciais e de micronutrientes, possui compostos funcionais com propriedades antioxidantes, tais como os compostos fenólicos e a vitamina C. As características externas do maracujá são os principais parâmetros avaliados pelos consumidores, e devem ser atrativos, sem murchamento da casca e sem injúrias a fim de que atinjam a qualidade almejada na comercialização (NASCIMENTO *et al.*, 1999).

O rendimento de suco do maracujazeiro-amarelo é relatado por alguns autores com variação entre 26 a 31,5% em relação ao peso do fruto (SJOSTROM e ROSA, 1977; LIPITOA e ROBERTSON, 1977). Porém, outros autores relatam variações no rendimento de suco devido a época de produção (NASCIMENTO *et al.*, 1999), grau de maturação (ARAÚJO *et al.*, 1974; AULAR *et al.*, 2000) e variedades cultivadas (FARIAS *et al.*, 2005). Oliveira *et al.* (1988) citaram espessura da casca do maracujá-amarelo variando de 0,40 a 0,67 cm, e notaram que rendimento em suco possui relação inversamente proporcional a esta variável.

## 2.2 Suco de maracujá

O suco de maracujá é definido pela legislação brasileira, através da Instrução Normativa n° 01/00 (BRASIL, 2000, p. 57), "[...] uma bebida não fermentada e não diluída obtida da parte comestível de maracujá (*Passiflora*, spp.) através de processo tecnológico adequado". Deve apresentar odor característico da fruta e sabor. A cor varia do amarelo ao laranja. A legislação brasileira estabelece os seguintes limites: sólidos solúveis (°Brix a 20 °C), mínima de 11,0 °Brix, acidez titulável em ácido cítrico, mínimo de 2,5 g.100 g<sup>-1</sup>, e açúcares totais, naturais de maracujá, máximo de 18,0 g.100 g<sup>-1</sup>.

O maracujá é utilizado não só para consumo *in natura*, como também para industrialização, em que a importância econômica do fruto é representada pelo suco integral a 14 °Brix, néctar e suco concentrado a 50 °Brix (COELHO, CENCI e RESENDE, 2010). No mercado brasileiro, o suco de maracujá ocupa o terceiro lugar de suco mais produzido (IBGE, 2013). Durante a produção de suco de maracujá, a polpa é submetida à pasteurização, tratamento térmico, a fim de garantir a estabilidade durante o armazenamento (PINO, 1997), e, assim, torna-se relevante avaliar alguma possível alteração dos compostos do suco devido ao efeito do processamento. Assim, é necessário avaliar melhores condições e tempo e temperatura no processo de pasteurização.

## **2.3 Compostos de importância funcional**

### **2.3.1 Compostos fenólicos e atividade antioxidante**

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários que tem a capacidade de captar radicais livres (atividade antioxidante). Além disso, possuem efeitos na prevenção de enfermidades cardiovasculares e circulatórias, cancerígenas, do diabetes e do mal de Alzheimer, tendo os flavonóides como destaque entre esses compostos (RAUHA, 2000; SOARES, 2002; DEGÁSPARI; NINA, 2004; CHITARRA, CHITARRA, 2005). Segundo Hsieh *et al.* (2004), os flavonóides possuem destaque devido suas propriedades antitumorais e antivirais, sendo atualmente estudadas no combate à Aids.

Diferentes tipos de antioxidantes estão presentes em frutas e outros vegetais, essa atividade tem sido bem comprovada nos últimos anos. A presença de compostos fenólicos, tais como flavonóides, ácidos fenólicos, antocianinas, além dos já conhecidos; vitaminas C, E e carotenóides contribuem benéficamente nos alimentos (AJAIKUMAR *et al.*, 2005). Além disso, estudos têm demonstrado que polifenóis naturais possuem efeitos na redução do câncer, e evidências epidemiológicas ratificam correlação inversa entre doenças cardiovasculares e consumo de alimentos como fonte de substâncias fenólicas. (KARAKAYA, 2004; NINFALI, *et al.*, 2005).

### 2.3.2 Compostos fenólicos no maracujá

A investigação fitoquímica de *P. edulis* e análises em outras espécies revelou que este gênero contém alcalóides, fenóis, compostos cianogênicos e flavonóides glicosilados (DHAWAN *et al.*, 2004). A atividade farmacológica de alguns destes compostos, tais como crisina em *P. edulis* (MEDINA *et al.*, 1990) e maltol, etil maltol, flavonóides e alcalóides em *P. Incarnata* também foi avaliada (AOYAGI *et al.*, 1974; SOULIMANI *et al.*, 1997).

## 2.4 Efeito do processamento sobre as substâncias presentes em alimentos

Diversos alimentos são submetidos a algum tipo de processamento, a fim de retardar atividade microbiana e alterações químicas, ou até mesmo aprimorar a qualidade para o consumidor. Porém, alguns tipos de processos aos quais o alimento é submetido podem gerar alterações, muitas vezes indesejáveis, no produto final. Podem ocorrer alterações desejáveis (como amaciamento de tecidos, por exemplo) ou indesejáveis (perda de alguns compostos importantes como vitaminas), então é necessário saber qual melhor tipo de processo deverá ser usado para cada alimento.

O processamento pode alterar o conteúdo, a biodisponibilidade e a atividade dos compostos bioativos dos alimentos (CARVALHO *et al.*, 2007; MAIA, *et al.*, 2007), porém é necessário avaliar se essa alteração está ocasionando uma perda de compostos importantes ou se está tornando estes compostos mais biodisponíveis. Estudos apontam um aumento em compostos com efeito antioxidante após o alimento ser processado (CHANG *et al.*, 2006).

Os processos térmicos têm sido bastante utilizados na conservação de alimentos há várias décadas, devido a efetividade do calor na destruição de agentes deteriorantes ou patogênicos (enzimas e micro-organismos) que possam afetar a segurança e a qualidade dos alimentos (ROSENTHAL, 2008). São os métodos mais usados para aumentar a vida de prateleira de alimentos líquidos como sucos pela inativação de micro-organismos e enzimas (MORALES-DE LA PEÑA *et al.*, 2010).

No entanto, podem causar alguns efeitos adversos sobre características nutricionais e/ou sensoriais dos alimentos. Os efeitos negativos de tratamentos térmicos

abrangem escurecimento não enzimático, que pode provocar principalmente, alterações na cor e na formação de produtos indesejáveis como o 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF). A formação de HMF é provocada pela temperatura e tempo e, portanto, é utilizado para avaliar níveis de pasteurização térmica elevados (AGUILO'-AGUAYO *et al.*, 2009).

## **2.5 Utilização de processos não-térmicos**

Durante as últimas décadas, as pesquisas sobre conservação de alimentos têm sido direcionadas para as demandas dos consumidores por alimentos mais saudáveis e naturais, que propiciem seguridade microbiológica na produção, aumentando sua vida útil, e que ainda provoquem o mínimo possível de alterações na qualidade nutricional e sensorial dos alimentos. Por isso, a utilização de novas técnicas de preservação vem ganhando espaço, sendo as técnicas térmicas convencionais substituídas por técnicas de conservação não-térmicas (CAMINITI *et al.*, 2011).

As novas tendências em tecnologia devem preservar as características do alimento, e buscar também seguridade para o meio ambiente, revelando preocupação com o equilíbrio entre a produção e o consumo de alimentos. Por esse motivo, as tecnologias de processamento/conservação que não provoquem alterações indesejáveis no alimento e também não agredam o meio ambiente têm sido bastante visadas, sendo denominadas de “tecnologias não convencionais”, “tecnologias emergentes”, “tecnologias limpas” ou “tecnologias de baixo impacto ambiental”.

A este fato tem estimulado o desenvolvimento de métodos não térmicos de processamento. Os tratamentos não térmicos possuem como vantagens uma melhor preservação da cor, do sabor, do aroma, da textura e dos nutrientes dos alimentos processados quando comparados aos mesmos alimentos processados com emprego de calor e ainda apresentam um menor gasto energético (RAMOS *et al.*, 2006).

As tecnologias de processamento de alimentos ditas emergentes são, especialmente as que permitem a conservação dos produtos sem uso do calor, são também conhecidas como tecnologias não térmicas de conservação, e incluem aquelas que utilizam o calor em intensidade reduzida e de modo otimizado ou, ainda, combinado com outros processos tecnológicos, evitando assim efeitos adversos, associados ao uso do calor (ROSENTHAL, 2008).

A tecnologia de obstáculos, campos elétricos pulsantes (ou pulsos elétricos), alta pressão, aquecimento ôhmico, tecnologia de membranas, ultravioleta (UV) e ultrassom são tidas como tecnologias emergentes mais pesquisadas e promissoras (CAMINITI *et al.*, 2011; ROSENTHAL, 2008).

### **2.5.1 Processamento com ultrassom**

O ultrassom é uma tecnologia não-térmica, que tem atraído ultimamente bastante interesse por pesquisadores e pela indústria, principalmente quando aplicada em conjunto com o calor, ou calor e pressão (ZULUETA *et al.*, 2010).

O ultrassom, através da temperatura, promove a inativação de enzimas utilizando energia de vibração, que produz bolhas de cavitação e, temporariamente, gera altos pontos de pressão e temperatura. Ultrassom é mais eficaz na inibição da atividade enzimática quando combinado com outros processos, como alta pressão e/ou uso de calor, ao contrário dos efeitos inibitórios mínimos de sua aplicação individual (JANG; MOON, 2011).

O processamento com ultrassom é uma tecnologia de tratamento não-térmico bastante promissora e uma alternativa a pasteurização térmica tradicional, a fim de alcançar a segurança microbiana (TIWARI *et al.*, 2010). O efeito biocida de ultrassom tem sido relacionado à cavitação e/ou química (KADKHODAEI; POVEY, 2008).

A propagação de ondas ultrassônicas com processo de cavitação tem sido atribuída como o mecanismo principal responsável para o rompimento celular. Este efeito letal é devido a mudanças de pressão extremas causadas pela implosão ou colapso da bolha. Micro-organismos podem resistir a altas pressões, mas não suportam alternâncias rápidas de pressões produzidas durante a cavitação (SALLEH-MACK; ROBERTS, 2007).

Certo número de parâmetros como frequência e amplitude de ondas de ultrassom, temperatura e viscosidade do líquido influenciam no grau de cavitação. Formações de bolhas são mais limitadas em frequências altas, acima de 2,5 MHz onde a cavitação não ocorre. O maior tamanho que a bolha poderá chegar pode ser obtido em frequências mais baixas, e como resultado, essas bolhas liberarão energia quando explodirem. Uma amplitude maior no ultrassom vai produzir cavitação mais intensa (SALLEH-MACK; ROBERTS, 2007).

No processamento de sucos, a tecnologia de ultrassom é relatada por ter um efeito mínimo sobre a degradação dos parâmetros de qualidade, como cor, conteúdo de ácido ascórbico e antocianinas em suco de morango e suco de amora-preta. Estudos anteriores indicam que o processamento com ultrassom aumenta a extração de fenólicos e outros compostos bioativos no mosto de uvas ou de vinho, e que a extração de compostos bioativos e antocianinas assistida por ultra-som melhora a extração e produção de compostos bioativos entre 6% e 35% (TIWARI *et al.*, 2010).

## 2.6 Metabolômica

A metabolômica tem sido desenvolvida, na última década, como um importante campo das ciências de plantas e da química de produtos naturais (GRIVET e DELORT, 2009). Esta tem objetivo final medir todos os metabólitos em um organismo tanto qualitativa como quantitativamente, que podem fornecer uma imagem clara metabólica de um organismo vivo sob certas condições. Este é um objetivo complicado porque o metaboloma de planta é muito complexo. Por exemplo, cerca de 3.000 metabólitos já foram reportados apenas de uma parte de uma única planta, como na folha de tabaco (WAHLBERG, e ENZELL, 1987).

O termo metabolômica foi introduzido em 2001, por Oliver Fiehn, como o estudo de pequenas moléculas que participam de processos bioquímicos por fornecerem diversas informações sobre o comportamento funcional de um sistema vivo vegetal (LINDON *et al.*, 2007). Tendo como objetivo isolar e caracterizar metabólitos de uma determinada amostra biológica em condições naturais ou adversas (ROCHFORD, 2005; WECKWERTH, 2007).

Ao mesmo tempo, estes metabolitos possuem características diferentes com relação à sua polaridade, o comportamento de estabilidade química, e concentração, o que torna a análise de todos os metabolitos em um único experimento extremamente difícil. Em vista disso, em vez de analisar todos os metabolitos individuais, quantitativa e qualitativamente, é mais adequado realizar uma abordagem mais realista e ter assim, uma visão geral de todos os metabólitos presentes em um organismo sob certas condições. Neste contexto, a RMN é um método muito adequado para realizar este tipo de análise, porque permite a detecção simultânea de diferentes grupos de metabolitos

secundários (flavonóides, alcalóides, terpenos e assim por diante), além de abundantes metabólitos primários (açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos e assim por diante) (KIM, *et al.*, 2010).

## 2.7 Quimiometria

A quimiometria é uma técnica de tratamentos de dados mais complexa do ponto de vista matemático e estatístico que se tornou necessária principalmente pela sofisticação de técnicas instrumentais (BRUNS, 1985). É notória a importância desta técnica na análise de dados, uma vez que o modelo estatístico dos métodos multivariados considera a relação multivariada entre diversas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informação.

A quantidade de parâmetros analisados nos estudos de reconhecimento de padrões é elevada, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados torna mais fácil interpretar os resultados. Alguns algoritmos foram desenvolvidos a fim de elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos. Entre eles, os que mais se destacam são a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA) (CORREIA e FERREIRA, 2007).

Com HCA e PCA consegue-se visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado. A utilização desses algoritmos tem como principal objetivo fornecer uma melhor compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou a ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Ambos são classificados como exploratórios, já que não há informação com relação à identidade das amostras (SHARAF, *et al.*, 1986).

A HCA agrupa as amostras em classes, com base na similaridade dos participantes de uma mesma classe e nas diferenças entre os membros de classes diferentes. A representação gráfica obtida é chamada de dendrograma, um gráfico bidimensional independentemente do número de variáveis do conjunto de dados (SHARAF, *et al.*, 1986, BEEBE, *et al.*, 1997). A utilização da PCA busca reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, mantendo a maior quantidade de informação possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs). Organizadas



em ordem decrescente de importância, os PCs são combinações lineares das variáveis originais. Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs. Tanto HCA quanto PCA permitem a explicação multivariada de conjuntos de dados grandes e complexos por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Estes gráficos apresentam informações que expressam as inter-relações que podem existir entre as variáveis, facilitando a interpretação multivariada do comportamento das amostras (CHRISTIE, 1995).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Dividiu-se em três etapas: 3.1 Obtenção e preparo das amostras, 3.2 Tratamento térmico e não térmico e 3.3 Análises realizadas.

#### 3.1 Obtenção e preparo das amostras

Os maracujás foram adquiridos na CEASA de Fortaleza-CE sendo armazenados em caixas plásticas e transportados para a Embrapa Agroindústria Tropicais em Fortaleza/CE (Figura 1).

Figura 1: Maracujás para obtenção do suco.



Os maracujás foram lavados com água, depois sanitizados com cloro. Após a sanitização, as frutas foram cortadas e despulpadas em despulpadeira com 1 mm e

batedores em inox, separando-se o suco da semente; parte do suco obtido foi levado ao pasteurizador e o restante do suco levado para realizar-se o processamento em ultrassom. O suco foi congelado a -5 °C até o uso nos processamentos.

### 3.2 Tratamento térmico e não térmico

O equipamento utilizado para o tratamento térmico foi um trocador de calor tubular FT74 UHT/HTST da marca armfield, e os tratamentos aplicados foram: 85°C por 15,30 e 60 segundos e 140°C por 4,15,30 e 60 segundos.

Para o processamento em ultrassom, o equipamento utilizado foi o ultrassom de ponteira da marca Unique, utilizando-se ponteira fina com dimensão da microponta de 4mm de diâmetro, submetendo-se 5mL do suco a uma densidade de potência de 50.000 W/L por 1, 2,5, e 5 minutos e depois em densidade de potência de 75.000 e 100.000 W/L com os mesmos tempos. As densidades de potência foram calculadas com base na potência máxima do equipamento, em que se encontrou a potência real e logo após o valor foi dividido pela quantidade de suco utilizada no tratamento, que foi de 5mL e a profundidade de imersão da ponteira no suco foi de 5mm. Houve controle da temperatura e foi possível observar que quando se utilizou tempo de 5min a temperatura atingiu 62°C enquanto que para tempo de 2,5min ficou em torno de 42°C e 38°C para 1min no equipamento. Todas as análises feitas em triplicata.

Nas Tabelas 1 e 2 são mostradas as codificações usadas para identificar os tratamentos aplicados.

Tabela 1. Codificação das amostras do tratamento térmico.

| ST | Amostra sem tratamento |
|----|------------------------|
| TA | 85 °C/ 15 seg          |
| TB | 85 °C/ 30 seg          |
| TC | 85°C/ 60 seg           |
| TD | 140 °C/ 4 seg          |
| TE | 140 °C/ 15 seg         |
| TF | 140 °C/ 30 seg         |
| TG | 140 °C/ 60 seg         |

Tabela 2. Codificação das amostras tratadas com ultrassom de ponteira.

|    |                          |
|----|--------------------------|
| 1  | Sem tratamento           |
| 2  | 50.000W/L / 1 minuto     |
| 3  | 50.000W/L / 2,5 minutos  |
| 4  | 50.000W/L / 5 minutos    |
| 5  | 75.000 W/L / 1 minuto    |
| 6  | 75.000 W/L / 2,5 minutos |
| 7  | 75.000 W/L / 5 minutos   |
| 8  | 100.000W/L / 1 minuto    |
| 9  | 100.000W/L / 2,5 minutos |
| 10 | 100.000W/L / 5 minutos   |

### 3.3 Análises realizadas

#### 3.3.1 Análises cromatográficas

Para a análise em UPLC-QToF-MS utilizou-se metanol e água (6:4) para extração dos compostos; após a extração com metanol, foi feita a identificação dos extratos por cromatografia líquida e espectrometria de massa no equipamento UPLC (Aquity) e QToF (Xevo), no modo negativo. Foi utilizada a coluna analítica Acquity UOLC BEH C18 (1,7 $\mu$ m, 2.1mm x 150mm) com fluxo de 0,5mL/min, volume de injeção de 3 $\mu$ L e o tempo total da corrida de 15 minutos. A fase móvel utilizada foi água / ácido fórmico 0,1% e acetonitrila / ácido fórmico 0,1% (v/v).

Foi aplicada análise dos componentes principais (PCA) aos dados obtidos no UPLC-QToF, sendo alinhados os dados obtidos, área integrada, em relação ao tempo de retenção dos picos obtidos no espectro de massas utilizando o software *Excel* 2007.

Foi feita análise hierárquica de agrupamentos para o desenvolvimento do dendrograma, utilizando o método Ward de agrupamento. Em seguida foi utilizada a análise de componentes principais empregando 2 ou 3 componentes principais, dependendo do caso. Em todas as análises os dados foram autoescalados. Foi utilizado o software Matlab (versão 7.12 R2011a, da Mathworks) com o pacote PLS Toolbox (versão 6.5, da Eigenvectors Inc.)

### ***3.3.2 Determinação do teor de polifenóis totais (PF)***

Para a determinação do teor de polifenóis totais, utilizou-se a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), com adaptações. O suco foi previamente diluído com uma solução de etanol a 10%, e alíquotas variando de 0,1 a 0,5 mL foram usadas. As alíquotas foram adicionadas a tubos de ensaio, sendo os volumes completados para 0,5 mL com a solução de etanol 10%. Adicionou-se 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu e, após 3 minutos, 0,5 mL de carbonato de sódio a 20%. Em seguida completou-se para 5 mL adicionando água e os tubos foram agitados. Após 90 minutos de repouso, as absorbâncias a 725 nm foram lidas em espectrofotômetro. Como solução padrão, usou-se ácido gálico nas concentrações de 0,001 a 0,012 mg/mL em etanol 10%. Foi gerada uma curva a partir dos valores de absorbância e concentrações do padrão. Os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra.

### ***3.3.3 Análise de ressonância magnética (RMN)***

Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de  $^1\text{H}$ ) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. As amostras foram preparadas dissolvendo-se o extrato de 130  $\mu\text{L}$  em metanol deuterado, EDTA e TSP 1%. Os espectros unidimensionais de  $^1\text{H}$  foram obtidos exatamente com os mesmos parâmetros de aquisição, os quais foram: tempo de espera entre cada aquisição de 15 s, ganho de 26, aquisição de 64 transientes em uma janela espectral de 22 ppm e 66k de número de pontos. Para auxiliar na atribuição dos sinais, foram realizados experimentos unidimensionais de  $^{13}\text{C}$  e bidimensionais homonuclear de gCOSY e heteronucleares de gHSQC e gHMBC. O espectro unidimensional de  $^{13}\text{C}$  foi obtido com um tempo de espera entre cada aquisição de 1s, aquisição de 16k de transientes em uma janela espectral de 250 ppm e 32k de número de pontos. Para o gCOSY foram adquiridos 8 transientes, com um tempo de espera em cada aquisição de 1 s, janela em F1 e F2 de 16 ppm, com números de pontos em F1 de 200 e F2 de 1442. Para o gHSQC foram adquiridos 16 transientes, com um tempo de espera em cada aquisição de 1 s, janela em F1 de 200 ppm e em F2 de 16 ppm, com números de pontos em F1 de 200 e F2 de 1442. Para o gHMBC foram adquiridos 16 transientes, com um

tempo de espera em cada aquisição de 1 s, janela em F1 de 240 ppm e em F2 de 16 ppm, com números de pontos em F1 de 256 e F2 de 1442.

### **3.3.4 Análise estatística**

Foi realizada a avaliação estatística utilizando-se o software *Statsoft Statistica 7*. E o software *Sigma plot* para encontrar o desvio padrão dos dados.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Identificação de compostos presentes no suco de maracujá**

Os picos foram identificados através do tempo de retenção e valor de massa. Os resultados foram comparados a uma amostra controle (sem tratamento térmico), em que foram encontrados 27 picos, dos quais 4 foram degradados, 7 foram formados e 16 permaneceram inalterados. Mostrando assim a influência ocasionada nos compostos pela temperatura, indicando que alguns compostos foram formados por tornarem-se disponíveis, enquanto que outros sofreram influência negativa da temperatura.

Tabela 3: Valores integrados de áreas para cada tempo de retenção em todos os tratamentos.

| <b>Tempo<br/>retenção<br/>(min)</b> | <b>Controle<br/>negativo</b> | <b>85°C/<br/>15seg</b> | <b>85°C/<br/>30seg</b> | <b>85°C/<br/>60seg</b> | <b>140°C/<br/>4 seg</b> | <b>140°C/<br/>15seg</b> | <b>140°C/<br/>30seg</b> | <b>140°C/<br/>60seg</b> |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0.25                                | 6.85                         | 13.99                  | 10.66                  | 11.63                  | 6.20                    | 12.81                   | 5.20                    | 7.56                    |
| 0.31                                | 0.00                         | 128.39                 | 128.12                 | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 0.35                                | 0.00                         | 79.37                  | 101.15                 | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 0.37                                | 776.47                       | 1644.49                | 1294.13                | 766.50                 | 123.05                  | 2304.81                 | 2076.92                 | 1823.41                 |
| 1.48                                | 0.00                         | 27.19                  | 119.55                 | 77.04                  | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 1.54                                | 0.00                         | 36.62                  | 49.28                  | Nan                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 1.57                                | 23.02                        | 11.13                  | 35.03                  | 17.30                  | 33.11                   | 20.86                   | 0.00                    | 0.00                    |
| 1.61                                | 58.97                        | 28.64                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 1.66                                | 54.00                        | 0.00                   | 70.83                  | 53.75                  | 60.74                   | 54.87                   | 38.95                   | 50.31                   |
| 1.77                                | 194.88                       | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 1.80                                | 0.00                         | 200.34                 | 211.20                 | 197.74                 | 181.74                  | 199.23                  | 121.53                  | 111.48                  |
| 1.96                                | 16.39                        | 15.95                  | 20.98                  | 18.10                  | 14.49                   | 15.85                   | 12.02                   | 9.42                    |
| 2.17                                | 0.00                         | 0.00                   | 10.36                  | 11.38                  | 15.57                   | 8.66                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 2.33                                | 108.15                       | 103.24                 | 92.35                  | 78.86                  | 88.87                   | 74.63                   | 39.42                   | 30.75                   |
| 2.69                                | 11.21                        | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 2.70                                | 0.00                         | 8.18                   | 10.02                  | 8.66                   | 8.23                    | Nan                     | 0.00                    | 0.00                    |
| 2.80                                | 18.97                        | 16.39                  | 21.93                  | 23.44                  | 20.10                   | 17.42                   | 10.46                   | 12.17                   |
| 2.89                                | 11.39                        | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 3.02                                | 13.06                        | 11.58                  | 15.28                  | 16.32                  | 13.13                   | 11.99                   | 8.69                    | 7.03                    |
| 3.20                                | 12.32                        | 9.50                   | 13.25                  | 15.49                  | 12.61                   | 13.49                   | 8.71                    | 10.86                   |
| 3.99                                | 21.49                        | 9.92                   | 14.72                  | 12.71                  | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    | 0.00                    |
| 7.26                                | 32.12                        | 33.87                  | 77.85                  | 42.89                  | 38.35                   | 54.60                   | 57.83                   | 40.41                   |
| 7.77                                | 67.73                        | 83.14                  | 67.27                  | 81.83                  | 91.26                   | 90.05                   | 88.66                   | 67.91                   |
| 7.82                                | 51.76                        | 60.60                  | 96.69                  | 53.86                  | 64.96                   | 58.81                   | 62.44                   | 47.32                   |
| 8.23                                | 73.99                        | 80.64                  | 48.09                  | 104.42                 | 232.06                  | 232.12                  | 223.40                  | 158.92                  |
| 8.41                                | 54.46                        | 114.37                 | 52.82                  | 67.43                  | 49.94                   | 57.45                   | 36.96                   | 36.96                   |
| 8.46                                | 25.46                        | 67.70                  | 108.34                 | 28.34                  | 26.01                   | 22.19                   | 16.23                   | 16.23                   |

Na Tabela 4 estão especificados 7 picos cromatográficos relevantes que apareceram com maior frequência nos cromatogramas. Os compostos foram reconhecidos a partir de dados das massas moleculares obtidos na análise de espectrometria de massas e subsequente confirmação por comparação com dados da literatura.

Tabela 4: Picos mais relevantes que apareceram com maior frequência.

| Pico | Tempo retenção (min) | Fórmula Molecular                               | [M-H] <sup>-</sup> Experimental | [M-H] <sup>-</sup> Literatura | Substância       | Referência                               |
|------|----------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|------------------|--|
| 1    | 0,25                 | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>    | 179,054                         | 179,0349                      | Ácido cafeico    | (Vallverdu-Queralt <i>et al.</i> , 2012) |
| 2    | 0,37                 | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>   | 191,0280                        | 191,0556                      | Ácido quínico    | (Vallverdu-Queralt <i>et al.</i> , 2012) |
| 3    | 2,17                 | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>  | 269,10                          | 269,337                       | Apigenina        | (Vallverdu-Queralt <i>et al.</i> , 2012) |
| 4    | 2,8                  |   | 455,230                         | 455,000                       | Digalloylpentose | (Gordon <i>et al.</i> , 2011)            |
| 5    | 3,2                  | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>   | 199,106                         | 199,0606                      | Ácido siríngico  | Vallverdu-Queralt <i>et al.</i> , 2012)  |
| 6    | 3,99                 |   | 507,23                          | 507,000                       | Ácido vanoleico  | (Fernandes <i>et al.</i> , 2011)         |
| 7    | 7,26                 | C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub> | 593,261                         | 593,000                       | Vicenina-2       | (Zucolotto <i>et al.</i> , 2012)         |

A Tabela 5 apresenta a interferência do tempo e temperatura das amostras presentes em suco de maracujá, comparando-as com as amostras submetidas a tratamento térmico de pasteurização e esterilização.



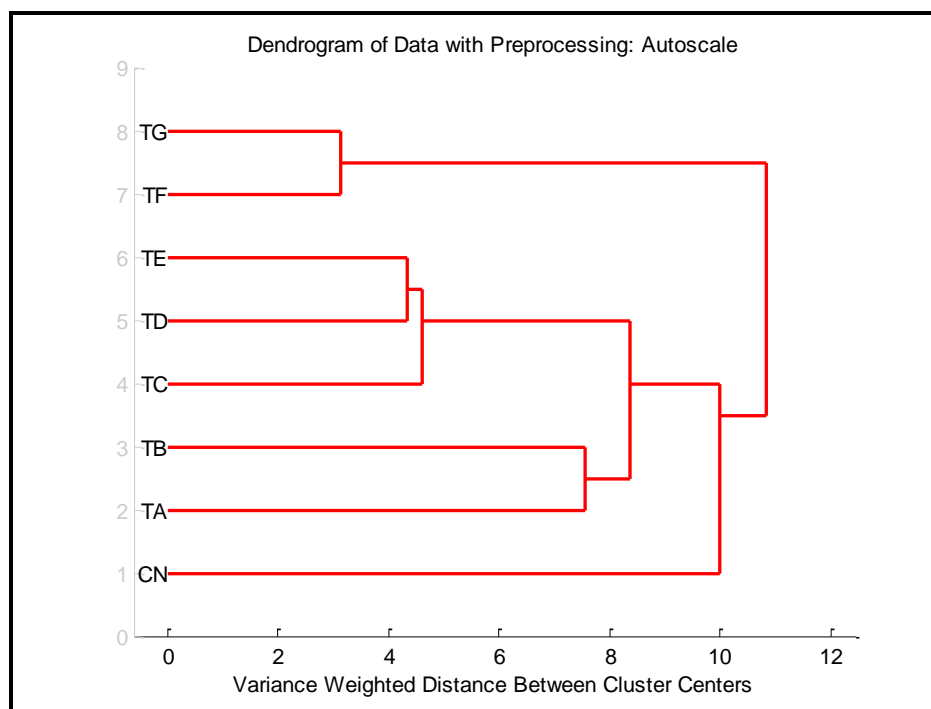
Tabela 5- Comparação de substâncias presentes em suco de maracujá e comparação com amostras submetidas a tratamento térmico.

| Tratamento                 | Controle           | 85°C/<br>15 seg | 85°C/<br>30seg | 85°C/<br>60seg | 140°C/<br>4seg | 140°C/<br>15seg | 140°C/<br>30seg | 140°C/<br>60seg | Substância       |
|----------------------------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Tempo<br>retenção<br>(min) | (M-H) <sup>-</sup> | (M-H)-          | (M-H)-         | (M-H)-         | (M-H)-         | (M-H)-          | (M-H)-          | (M-H)-          |                  |
| 0,25                       | 179,053            | 179,12          | 179,07         | 179,13         | 179,06         | 179,05          | 179,054         | 179,05          | Ácido cafeico    |
| 0,37                       | 191,017            | 191,03          | 191,03         | 191,01         | 191,01         | 191,02          | 191,021         | 191,02          | Ácido quinico    |
| 1,61                       | 340,098            | 439,19          | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               | 0               | Desconhecida     |
| 1,66                       | 461,159            | 340,1           | 341,13         | 340,11         | 340,11         | 340,11          | 340,098         | 340,1           | Desconhecida     |
| 1,77                       | 486,144            | 0               | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               | 0               | Desconhecida     |
| 1,8                        | 0                  | 486,16          | 486,2          | 486,19         | 486,15         | 486,15          | 486,147         | 486,15          | Desconhecida     |
| 1,96                       | 361,15             | 361,16          | 361,18         | 361,17         | 361,17         | 361,16          | 361,149         | 361,15          | Desconhecida     |
| 2,17                       | 0                  | 0               | 268,11         | 269,12         | 269,12         | 269,11          | 0               | 0               | Apigenina        |
| 2,33                       | 761,174            | 761,26          | 761,22         | 761,21         | 761,19         | 761,19          | 761,125         | 761,19          | Desconhecida     |
| 2,69                       | 561,244            | 0               | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               | 0               | Desconhecida     |
| 2,7                        | 0                  | 561,27          | 561,29         | 561,28         | 561,2          | 561,11          | 0               | 0               | Desconhecida     |
| 2,8                        | 455,204            | 455,23          | 455,23         | 455,23         | 455,22         | 455,22          | 455,214         | 455,22          | Digalloylpentose |
| 2,89                       | 723,493            | 0               | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               | 0               | Desconhecida     |
| 3,02                       | 517,185            | 517,21          | 517,22         | 517,22         | 517,22         | 517,2           | 517,194         | 517,19          | Desconhecida     |
| 3,2                        | 199,097            | 199,11          | 199,11         | 199,11         | 199,11         | 199,1           | 199,098         | 199,1           | Ácido sirínico   |
| 3,99                       | 507,236            | 507,27          | 507,27         | 507,27         | 0              | 0               | 0               | 0               | Ácido valoneico  |
| 7,26                       | 593,261            | 593,3           | 593,31         | 593,28         | 593,27         | 593,27          | 593,261         | 593,26          | Vicenina-2       |

Pela tabela 5 percebe-se que o ácido cafeico, ácido quínico, digalloylpentose, Ácido sirínico e Vicenina-2 permaneceram tanto na amostra controle como nos diferentes tratamentos térmicos. A apigenina apareceu nas seguintes condições: 85 °C/ 30 e 60 seg e a 140 °C/15 segundos, indicando provavelmente sua biodisponibilidade com o tratamento térmico. Já o ácido vanoleico desapareceu em temperatura UHT de 140 °C, a temperatura pode ter degradado este composto.

Na Figura 2, tem-se a análise de agrupamentos (HCA): (método Ward, sem aplicar PCA), em que os tratamentos TA à TC representam 85 °C/15, 30 e 60 segundos, respectivamente e TD à TG 140 °C/4, 15, 30 e 60 segundos, respectivamente.

Figura 2: Dendrograma de dados autoescalados de todos os tratamentos e amostra controle do suco de maracujá sem aplicar PCA.

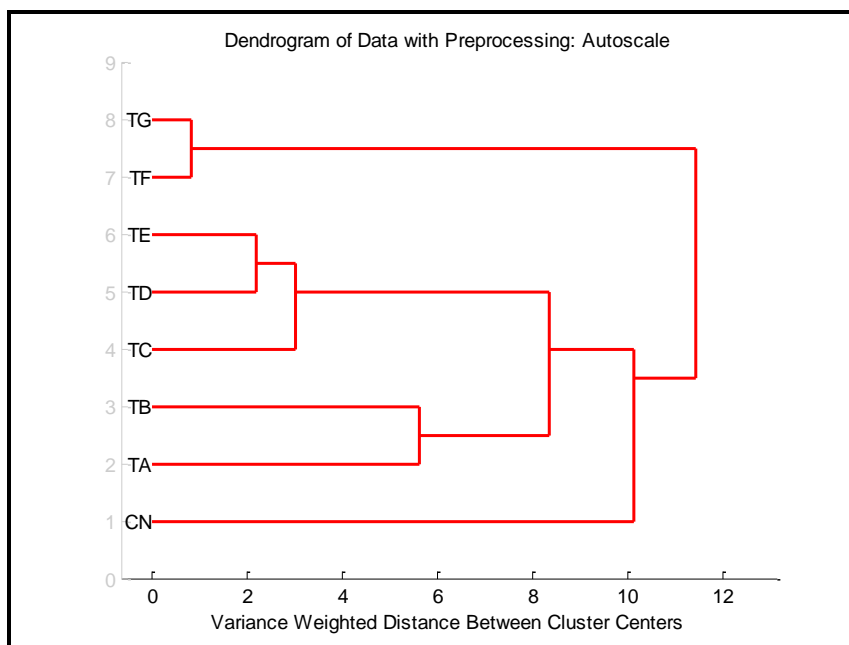


Através do dendrograma, percebe-se que os tratamentos mais similares entre si são TF e TG. Na sequência, os mais similares são TD e TE, que se liga à TC em seguida. TB e TA são similares entre si, sendo esses dois tratamentos mais similares ao grupo formado por (TE, TD e TC). Esse grupo se liga em seguida ao tratamento CN (controle), que é a amostra sem tratamento a ser comparada com as demais amostras. Pode-se observar que embora TG e TF sejam os mais similares entre si, são também os que mais diferem dos demais tratamentos, pois são os últimos que se ligam no dendrograma. Essa aproximação entre a amostra controle e os tratamentos com a temperatura de 85°C e uma maior distância para a temperatura de 140°C é esperado, já que o tratamento de pasteurização é mais brando que o de esterilização. Também se nota uma tendência também esperada quanto ao tempo, pois quanto maior o tempo utilizado mais distante da amostra controle ficou a amostra.

São de maior interesse os tratamentos térmicos mais semelhantes ao controle, porque assim, pode ser utilizado para aumentar a vida útil do suco e ainda assim permanecerá sem alterações drásticas.

O resultado por análise de agrupamentos (HCA) (método Ward, aplicando PCA com 3 componentes (explicando 79.89% da variância) é mostrado na Figura 3.

Figura 3: Dendrograma de dados autoescalados de todos os tratamentos e da amostra controle aplicando-se PCA.



Utilizando PCA, nota-se uma modificação no comprimento dos ramos do dendrograma, indicando que estão mais diferentes da amostra controle do que no dendrograma sem aplicar PCA. Contudo as observações continuam sendo as mesmas encontradas no dendrograma sem utilização de PCA.

#### 4.1.2 Espectrometria de massas – Ultrassom de ponteira

A Tabela 6 mostra as substâncias encontradas nas amostras tratadas com ultrassom de ponteira. Percebe-se que não houve diferença significativa entre as amostras tratadas quando comparadas a amostra controle, indicando que o processo de ultrassom não degradou ou formou nenhum composto diferente dos encontrados originalmente no suco. Além do mais, esse processamento tem efeito na conservação do suco, destruindo alguns micro-organismos.

Tabela 6. Substâncias encontradas na amostra controle e nas diferentes condições de tempo e potência.

| Tratamento<br>Tempo<br>retenção (min) | Sem<br>tratamento<br>(M-H) <sup>-</sup> | 50%<br>1 min<br>(M-H)- | 50%<br>2,5<br>min (M-H)- | 50%<br>5 min<br>(M-H)- | 75%<br>1 min<br>(M-H)- | 75%<br>2,5<br>min (M-H)- | 75%<br>5 min<br>(M-H)- | 100%<br>1 min<br>(M-H)- | 100%<br>2,5<br>min (M-H)- | 100%<br>5 min<br>(M-H)- | Substância       |
|---------------------------------------|---|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|
| 0,25                                  | 179,053                                 | 179,02                 | 179,03                   | 179,03                 | 179,05                 | 179,05                   | 179,01                 | 179,05                  | 179,03                    | 179,05                  | Ácido cafeico    |
| 0,37                                  | 191,01                                  | 191,03                 | 191,01                   | 191,01                 | 191,01                 | 191,02                   | 191,01                 | 191,02                  | 191,02                    | 191,02                  | Ácido quinico    |
| 1,96                                  | 361,15                                  | 361,16                 | 361,16                   | 361,17                 | 361,17                 | 361,15                   | 361,13                 | 361,14                  | 361,15                    | 361,15                  | Desconhecida     |
| 2,33                                  | 761,17                                  | 761,22                 | 761,22                   | 761,19                 | 761,18                 | 761,19                   | 761,2                  | 761,12                  | 761,19                    | 761,21                  | Desconhecida     |
| 2,8                                   | 455,21                                  | 455,23                 | 455,23                   | 455,23                 | 455,22                 | 455,22                   | 455,21                 | 455,22                  | 455,22                    | 455,25                  | Digalloylpentose |
| 3,02                                  | 517,18                                  | 517,02                 | 517,1                    | 517,21                 | 517,22                 | 517,21                   | 571,3                  | 517,19                  | 517,19                    | 517,18                  | Desconhecida     |
| 3,2                                   | 199,09                                  | 199,11                 | 199,11                   | 199,11                 | 199,11                 | 199,1                    | 199,12                 | 199,11                  | 199,1                     | 199,09                  | Ácido siríngico  |
| 3,99                                  | 507,23                                  | 507,27                 | 507,27                   | 507,27                 | 507,3                  | 507,02                   | 507,13                 | 507,2                   | 507,13                    | 507,23                  | Ácido valoneico  |
| 7,26                                  | 593,26                                  | 593,3                  | 593,32                   | 593,27                 | 593,27                 | 593,27                   | 593,28                 | 593,26                  | 593,26                    | 593,3                   | Vicenina-2       |

#### 4.2 Polifenóis extraíveis totais (PET)

Os resultados apresentaram pequenas oscilações entre os tratamentos. Podem ser observados na Tabela 7 os teores de polifenóis extraíveis totais de diferentes tipos de maracujá. O maracujá *Passiflora alata* apresentou o maior teor de PET, com média de 46,23 mg/100g de suco. O teor de polifenóis do maracujá *Passiflora edulis* encontrados neste trabalho foi de 21,1 mg/100g, valor semelhante aos resultados apresentados por Kuskoski *et al.* (2006), no qual o valor encontrado foi de 20 mg/100g.

Tabela 7 - Polifenóis totais para diferentes tipos de *Passiflora*.

| Tipos de maracujá           | <i>P. alata</i> | <i>P. nítida</i> | <i>P. edulis</i> |
|-----------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Polifenóis totais (mg/100g) | 46,23           | 16,95            | 21,1             |

A Tabela 8 representa os valores de polifenóis extraíveis totais encontrados no suco de maracujá tratado termicamente, bem como na amostra controle. Foi feita análise estatística dos dados e a amostra controle obteve menor valor quando comparada as demais. Nota-se que à medida que a temperatura aumenta o teor de polifenóis também aumenta quando comparado com a amostra controle, isso pode ter ocorrido devido à disponibilidade de algum composto, que foi influenciado pela temperatura e tempo de processo, e isso é interessante porque mostra que com o tratamento térmico não há somente perdas.

Tabela 8 - Teor de polifenóis totais para o tratamento térmico.

| Técnica     | Tratamento térmico | PET                              |
|-------------|--------------------|----------------------------------|
|             |                    | (mg /100g de suco de maracujá)** |
| Temperatura | Controle           | 21,1 ± 0,7 <sup>e</sup>          |
|             | 85°C/ 15seg        | 23,5 ± 0,9 <sup>de</sup>         |
|             | 85°C/30 seg        | 31,4 ± 1,4 <sup>b</sup>          |
|             | 85°C/60 seg        | 29,9 ± 1,1 <sup>b</sup>          |
|             | 140°C/4seg         | 25,4 ± 0,7 <sup>c</sup>          |
|             | 140°C/15seg        | 24,2 ± 1,8 <sup>dc</sup>         |
|             | 140°C/30seg        | 22,0 ± 1,1 <sup>ed</sup>         |
|             | 140°C/60seg        | 30,6 ± 1,1 <sup>a</sup>          |

\*Médias com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey (p>0,05).

\*\*mg equivalente ao ácido gálico/ 100g de suco.

Na Tabela 9 temos os valores de polifenóis extraíveis totais das amostras tratadas com ultrassom de ponteira. Com esse tratamento, a amostra controle apresentou menor valor, de maneira semelhante ao que ocorreu no processo térmico. Pode-se observar também que a potência e o tempo de processo influenciaram nas amostras no caso de 5 min no ultrassom de ponteira foi encontrada a maior quantidade de polifenóis no suco. Os polifenóis tornaram-se mais disponíveis com o tratamento utilizando-se ultrassom de ponteira, quando comparados com a amostra controle, e isso pode ter ocorrido devido a potência causar ruptura das células e deixando o composto disponível.

Tabela 9 - Teor de polifenóis totais para o tratamento com ultrassom de ponteira.

| <b>Técnica</b>        | <b>Tratamento com ultrassom de ponteira</b> | <b>PET<br/>(mg /100g de suco de maracujá)</b> |
|-----------------------|---|---|
| Ultrassom de ponteira | Controle                                    | 21,1 ± 0,7 <sup>e</sup>                       |
|                       | 50%/1min                                    | 37,0 ± 0,4 <sup>b</sup>                       |
|                       | 50%/2,5min                                  | 32,3 ± 0,9 <sup>d</sup>                       |
|                       | 50%/5min                                    | 41,2 ± 0,1 <sup>a</sup>                       |
|                       | 75%/1min                                    | 40,7 ± 0,8 <sup>a</sup>                       |
|                       | 75%/2,5min                                  | 31,0 ± 0,6 <sup>d</sup>                       |
|                       | 75%/5min                                    | 34,4 ± 1,2 <sup>a</sup>                       |
|                       | 100%/1min                                   | 35,4 ± 0,5 <sup>c</sup>                       |
|                       | 100%/2,5min                                 | 36,4 ± 0,8 <sup>c</sup>                       |
|                       | 100%/5min                                   | 39,1 ± 1,0 <sup>a</sup>                       |

\*Médias com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente em teste de Tukey (p>0,05).

\*\*mg equivalente ao ácido gálico/ 100g de suco.

### 4.3 Resultados Ressonância Magnética

A análise de amostras sem pré-tratamentos complexos é uma das razões pelas quais a RMN tem sido cada vez mais realizada em estudos das mais variadas matrizes, pois minimiza o tempo de análise e reduz a possibilidade de provocar alterações na composição química das amostras, o que pode acontecer em técnicas que necessitem de extenuantes etapas de pré-tratamento amostral. Contudo, para efeito de diferenciação

das amostras de suco através dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foi necessário realizar análises quimiométricas dos dados espectrais, que facilitaram o trabalho com a grande quantidade de informações. Então, foram adquiridos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras de suco tratadas termicamente e com ultrassom de ponteira, bem como das amostras não tratadas.

Diversos processamentos foram testados para se iniciarem as análises quimiométricas, sendo que os melhores resultados obtidos foram com a centralização dos dados em torno da média, já que as correlações entre as amostras foram mais facilmente visualizadas. Esse processamento colocou a origem do grupo no centro do conjunto de dados, o que garantiu que todas as variáveis fossem medidas na mesma magnitude e não permitiu que ruídos afetassem negativamente as análises, e que pode ocorrer nas medidas espectroscópicas. Para todas as análises quimiométricas, foi utilizado um intervalo de confiança de 95%.

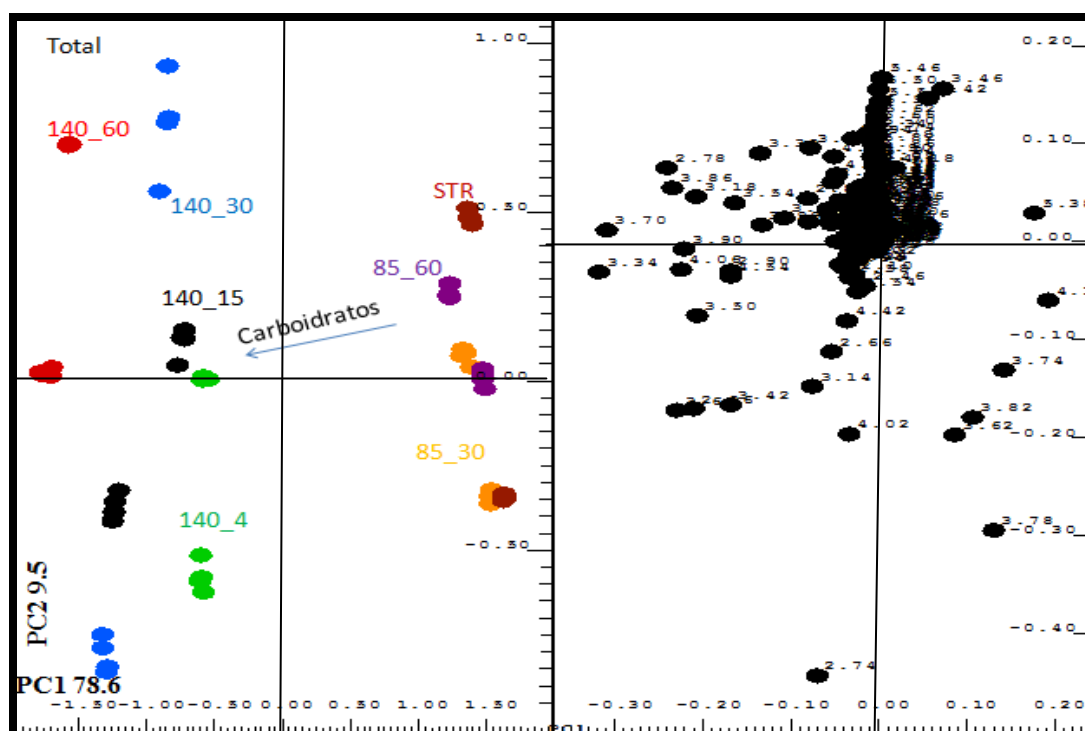
Foi realizada uma análise quimiométrica das matrizes de suco não tratado e tratado unidas, para se ter uma compreensão geral de como essas matrizes se comportam, além de identificar quais variáveis seriam responsáveis pelas distinções das amostras.

A Figura 4 apresenta a análise de PCA, com o gráfico de escores do lado esquerdo e o gráfico de pesos (*loadings*) do lado direito, o que forneceu informações bastante relevantes quanto ao entendimento da variabilidade amostral. Pode-se ter uma avaliação dos pesos a partir dos dados de RMN de  $^1\text{H}$  na primeira PC, que representou



78,6% do total de variância, revelou associações, principalmente, com as concentrações do marcador  $\delta$  3,34 e do  $\delta$  2,74. A segunda PC acumulou 9,5% do total da variância. De maneira geral, percebem-se alterações na concentração de carboidratos no suco de maracujá, ocorre uma separação das amostras, por exemplo, o marcador  $\delta$  2,78 separa a amostra de 140 °C/ 60 seg. A amostra 85° C, independente do tempo de residência, apresenta-se bem semelhante a amostra controle. Na temperatura de 140 °C existe uma variação nos carboidratos.

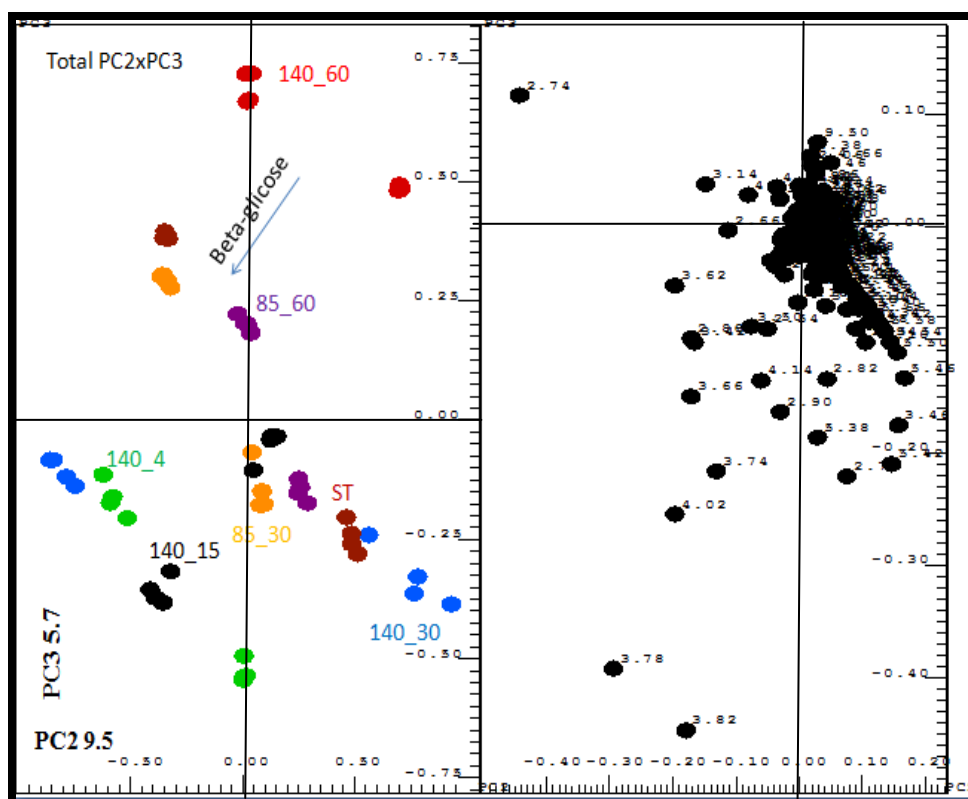
Figura 4: Escores e pesos da PC1 x PC2 do total das 28 amostras de suco de maracujá não tratado e tratado termicamente.



Na Figura 5, mostra a relação entre PC 2 e PC 3, essa análise foi feita porque algumas vezes na PC 3 ainda há uma boa porcentagem de explicação dos dados e assim consegue-se mostrar algumas alterações que podem não ter aparecido nas primeiras PC's. A beta-glicose possui uma tendência de de formação ou degradação. Essa variação é principalmente observada na maior temperatura (140°C), em que o

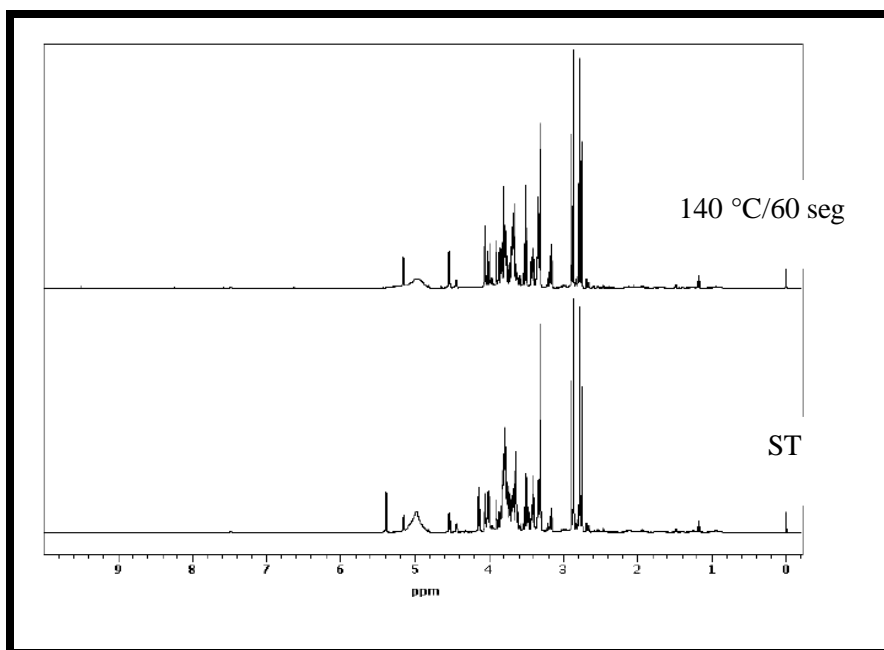
marcador  $\delta$  2,74 é o respinsável por essa separação da amostra e percebe-se uma similaridade entre o controle e o tratamento a 85° C por 30 e 60 segundos, isso pode ser observado a partir das linhas auxiliares traçadas, mostrando por quadrante, a diferença dos pesos e escores e que marcador possui destaque .

Figura 5: Quimiometria analisando PC2xPC3 do suco de maracujá tratado termicamente.



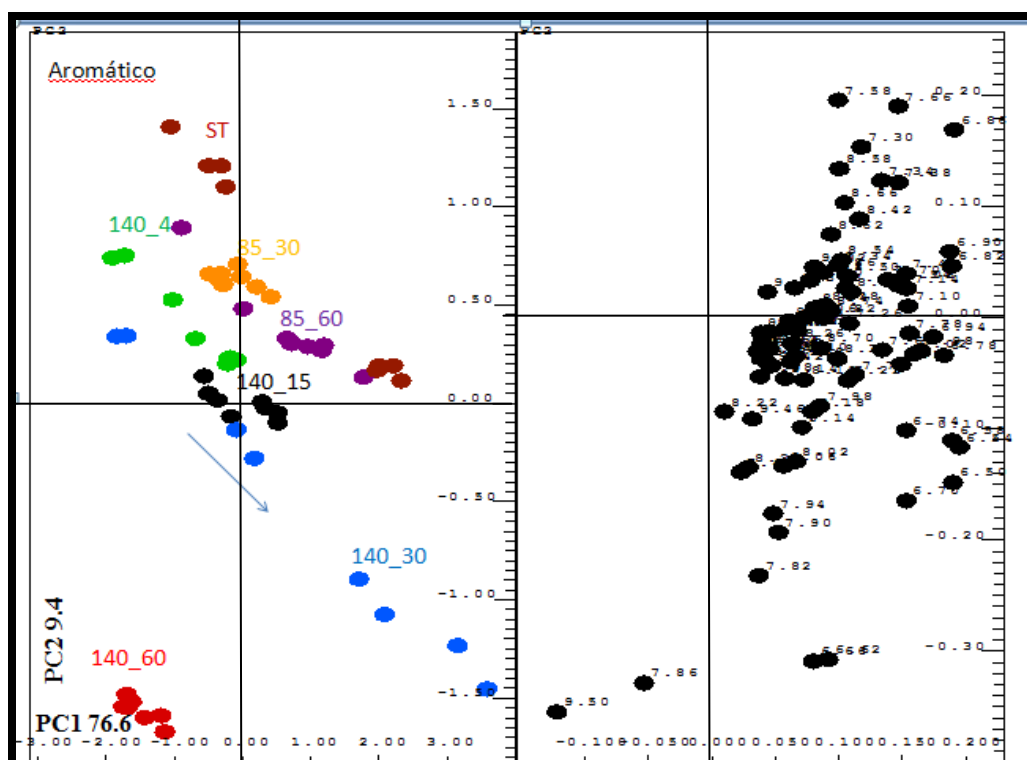
Para auxiliar nas interpretações dos dados de análise de PCA foi esborçado um espectro RMN de  $^1\text{H}$ , mostrado na Figura 6 para ilustrar as regiões afetadas na amostra 140 °C/ 60 seg, quando comparada à amostra sem tratamento.

Figura 6: Espectro completo ilustrando a relação entre amostra não tratada (ST) e o último tratamento (140 °C/ 60 seg).



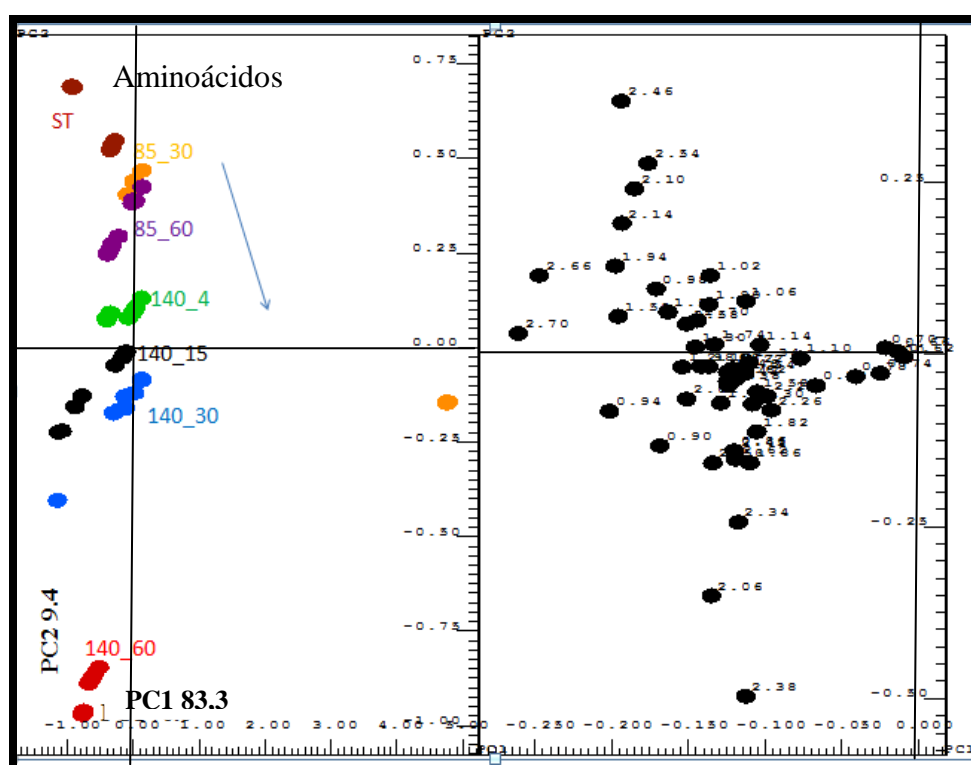
Para acrescentar na interpretação dos dados multivariados, visando uma avaliação a contribuição dos hidrogênios aromáticos referentes aos deslocamentos químicos entre  $\delta$  6,50 e 10,0, uma análise quimiométrica foi aplicada exclusivamente com esse propósito. No gráfico de escores do lado esquerdo na Figura 7, com 76,6% da variância total acumulada na PC 1 e 9,5% na PC 2, pode-se visualizar a separação das amostras de suco não tratado e tratado termicamente. Observa-se-se uma variação de carboidratos e fenólicos. Pequena tendência, de variação nos composto principalmente na temperatura de 140°C por 60 e segundos, variação essa causada pelos marcadores  $\delta$  7,86 e  $\delta$  9,50.

Figura 7: Quimiometria das amostras do suco de maracujá tratados termicamente analisando-se compostos aromáticos.



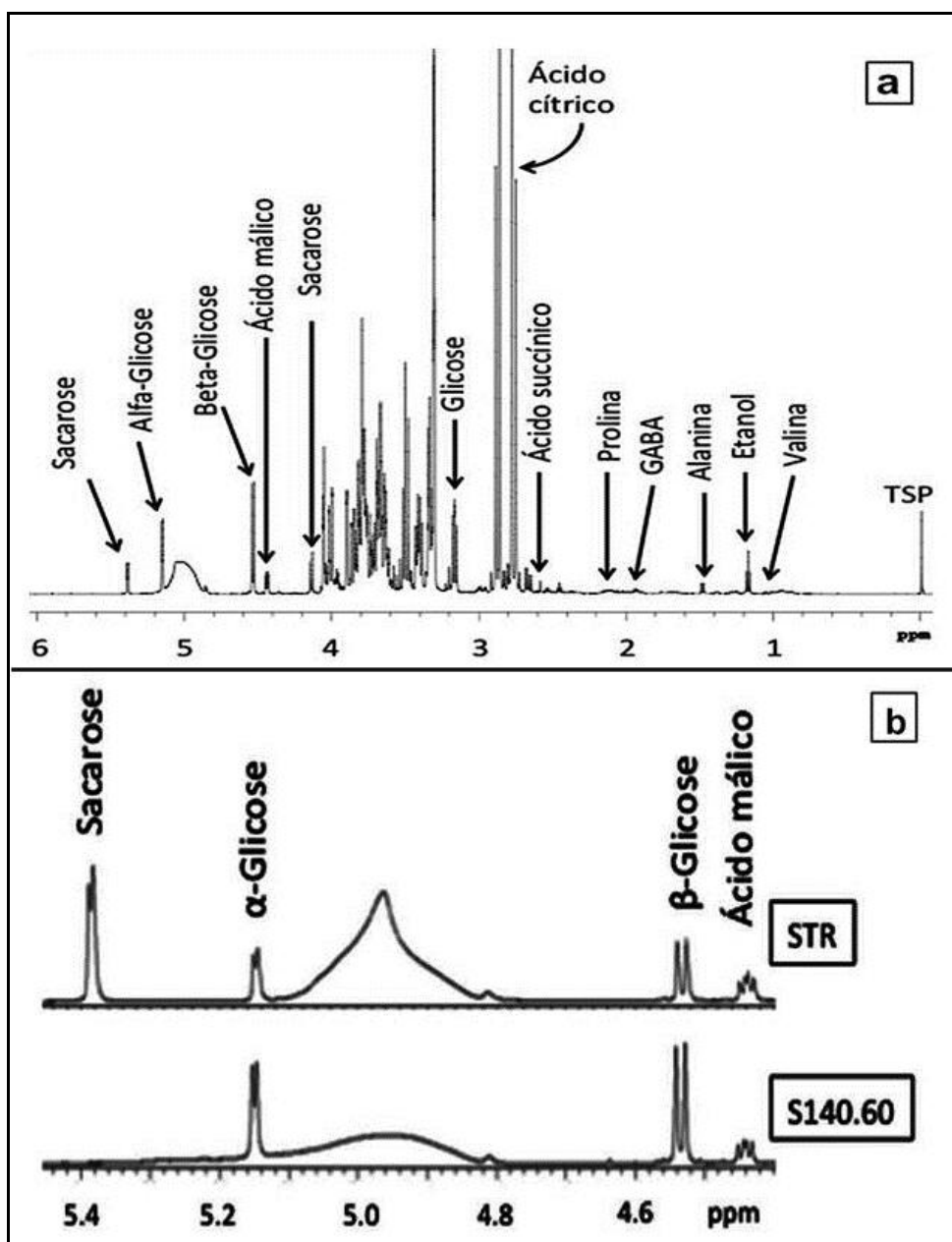
Também foi feita uma análise quimiométrica para os aminoácidos, mostrados na Figura 8, nota-se que os aminoácidos com relação a amostra controle, o marcador  $\delta$  2,66 separou esta amostra das demais, enquanto que os marcadores  $\delta$  2,06,  $\delta$  2,34 e  $\delta$  2,38 foram responsáveis por separar a amostra de 140°C/60 seg. Tem-se uma boa explicação de dados, com 83,3% na primeira PC e é notório que o tratamento 140°C por 60 segundos realmente é um tratamento muito drástico.

Figura 8: Quimiometria dos aminoácidos das amostras de suco de maracujá tratado termicamente.



Com a metodologia aplicada, foi possível determinar em uma única análise, açúcares, aminoácidos, ácidos orgânicos e etanol (Fig. 9a) de forma rápida (24 min), sem a necessidade de separação dos compostos e uso de padrões de referência. Além disto pode-se observar (Fig. 9b) variações significativas, como a degradação da sacarose, que se faz por desintegração, formando pigmento, na amostra submetida à condição mais drástica (140°C/60 seg), pois pode-se observar sua presença na amostra controle.

Figura 2: a) compostos caracterizados no suco de maracujás; b) expansão da região de açúcares.



Os resultados obtidos para o suco submetido a pré-tratamento em ultrassom de ponteira são mostrados nas figura as seguir:

Na Figura 10, é representada a análise total de todas as 10 amostras tratadas com ultrassom de ponteira. Pode-se observar que não houve variação das amostras tratadas com ultrassom de ponteira em relação a potência e ao tempo, as amostras



Figura 11: Quimiometria quanto ao teor de aminoácidos do suco de maracujá utilizando-se ultrassom de ponteira.

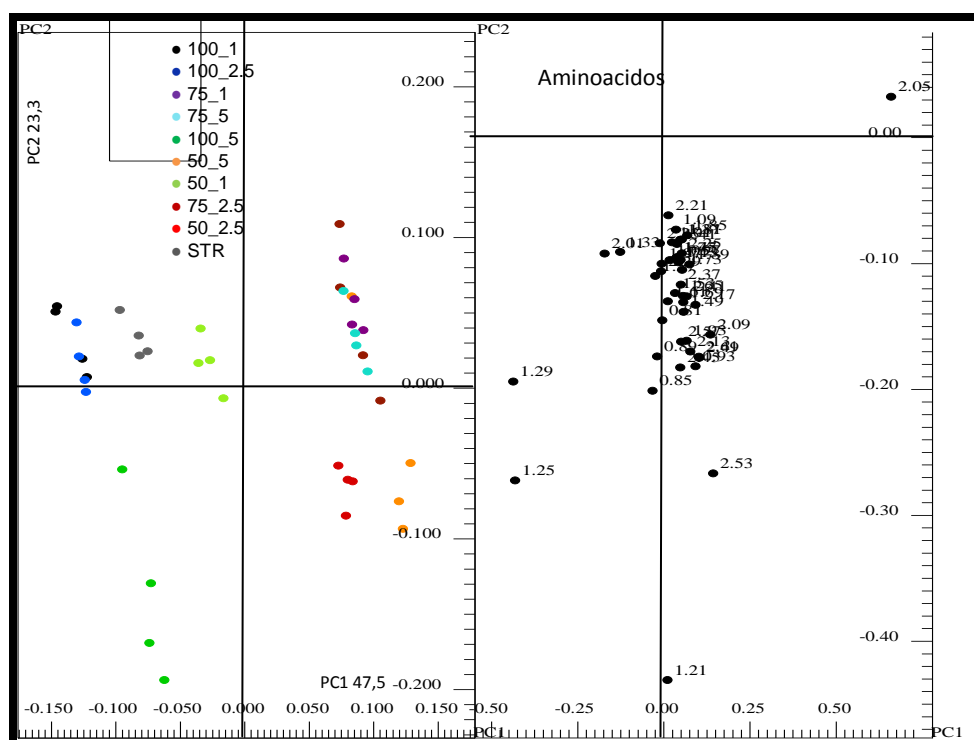
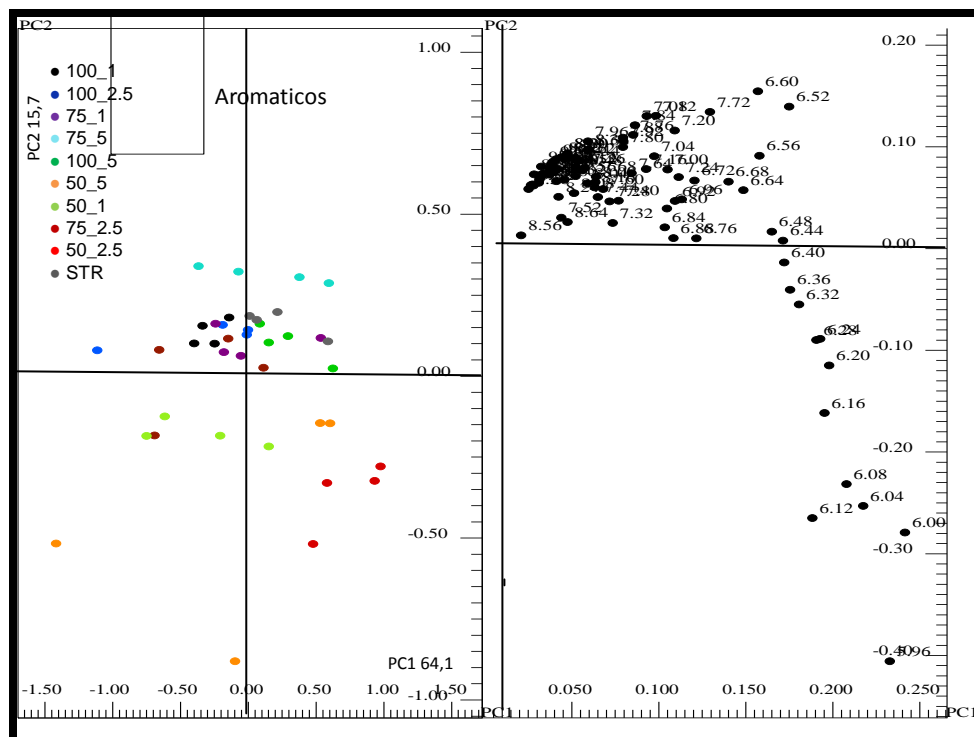




Figura 12: Quimiometria de suco de maracujá utilizando-se ultrassom de ponteira, analisando-se compostos aromáticos.



Sendo assim, foi possível perceber a influente contribuição de cada análise realizada, em especial da ressonância magnética, uma vez que são muitas amostras e muitas variações para se verificar de uma só vez e esta análise condensa melhor as informações tornando-as mais fáceis de serem compreendidas.

## 5 CONCLUSÕES

O processo térmico pode ser controlado utilizando temperatura de pasteurização a partir de dados obtidos sobre o perfil de suco de maracujá submetido a tratamento térmico. O processo térmico pode alterar alguns compostos, na maioria das vezes gerando a degradação de compostos. Estudos futuros deverão ser realizados a fim de diminuir a degradação dos compostos de interesse, escolhendo-se as melhores condições de tempo e temperatura para preservar ou até mesmo aumentar a quantidade de polifenóis no suco.

O processo com ultrassom altera a quantidade de açúcar disponível, mas não altera os compostos fenólicos e a maioria dos compostos encontrados na amostra controle também foram encontrados no suco processado com ultrassom. Este processamento também está associado a redução da carga de micro-organismos patogênicos porque há um aumento de temperatura no suco e alguns micro-organismos são eliminados pelo calor.

Foi possível analisar o perfil de metabólitos de uma grande quantidade de amostras e trabalhos futuros são necessários para escolher uma amostra alvo de interesse no suco.

## REFERÊNCIAS

ADECE – Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará. Agronegócio cearense. Governado do Estado do Ceará. Conselho de Desenvolvimento Econômico. Disponível em <<http://www.pecnordestefaec.org.br/2013/wpcontent/uploads/2013/09/PRATICAAGRONEGOCIO.pdf>>2013>. Acesso em: 5 abr. 2014.

AGUILO´-AGUAYO, I.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTIN-BELLOSO, O. Comparative study on color, viscosity and related enzymes of tomato juice treated by high-intensity pulsed electric fields or heat. **European Food Research and Technology**, v. 227(2), p. 599–606, 2008.

AJAIKUMAR, K. B. et al. The inhibition of gastric mucosal injury by Punica granatum L. (pomegranate) methanolic extract. **Journal Ethnopharmacol.**, Lausanne, v. 96, n. 1/2, p. 171-76, 2005.

AOYAGI, N.; KIMURA, R.; MURATA, T.; (1974). **Studies on *Passiflora incarnate* dry extract**. I. Isolation of maltol and pharmacological action of maltol and ethyl maltol. *Chem. Pharm. Bull.*, 22: 1008-1013.

ARAÚJO, C.M.; GAVA, A.J.; ROBBS, P.G.; NEVES, J.F.; MAIA, P.C.B. Características industriais do maracujá (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) e maturação do fruto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 65-69, 1974.

ARJONA, H.E.; MATTA, F.B.; JAMES, O.G. Temperature and storage time affect quality of passion fruit. **Hortsciense**, Alexandria, v. 27, n. 7, p. 809-810, 1992.

AULAR, J.; RUGGIERO, C.; DURIGAN, J.F. Influência da idade na colheita sobre as características dos frutos e do suco, de maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 22, n. especial, p. 6-8, 2000.

BERNACCI, L. C., MELETTI, L. M. M, SOARES-SCOTT, M. D. Maracujá-doce: o autor, a obra e a data da publicação de *passiflora alata* (*Passifloraceae*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 2, p. 355-356, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa nº 1, de 10 de janeiro de 2000. Aprova os Regulamentos Técnicos para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpas e sucos de frutas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 7 jan. 2000. Seção I, p. 54-58.

BRUNS, R. E.; Faigle, J. F. G.; *Quim. Nova* 1985, 4, 84.

CAMINITI, I. M.; NOCI, F.; MUÑOZ, A.; WHYTE, P.; MORGAN, D. J.; CRONIN, D. A.; LYNG, J.G. Impact of selected combinations of non-thermal processing technologies on the quality of an apple and cranberry juice blend. **Food Chemistry**, v. 124, p. 1387–1392, 2011.

CARVALHO, J.M.; MAIA, G.A.; FIGUEIREDO, R.W.; BRITO, E.S.; RODRIGUES, S. Storage stability of coconut-cashew apple juice beverage. **Journal of Food Processing and Preservation** 31, 178-189, 2007.

CHANG, C.H.; LIN, H.Y.; CHANG, C.Y.; LIU, Y.C. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes. **Journal of Food Engineering** v.77, p. 478-485, 2006.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: UFLA, 2005, 785p.

COELHO, A.A; CENSI, S.A.; RESENDE, E.D.; Qualidade do suco de maracujá-amarelo em diferentes pontos de colheita e após o amadurecimento. **Ciê. Agrotec.**, Lavras, v.34, n.3, p. 722-729, 2010.

CORREIA, P.R.M; FERREIRA, M.M.C. reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 2, 481-487, 2007.

COSTA, A. M.; TUPINAMBÁ, D. D. O maracujá e suas propriedades medicinais – estado da arte. In: Faleiro, F. G.; Junqueira, N. T. V.; Braga, M. F. (Eds.) **Maracujá: germoplasma e melhoramento genético**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2005. p. 475-506.

COSTA, J.N. DA; FIGUEIREDO, R.W. DE; SOUSA, P.H.M. DE; GONZAGA, M.L.C; CONSTANT, P.B.L; SOARES, D.J. Estabilidade maracujá (*Passiflora edulis* f. flavicarpa) em pó oriundo do cultivo orgânico. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 34, n. 2, p. 705-716, mar./abr. 2013.

DEGÁSPARI, C. H.; NINA, W. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DHAWAN, K; DHAWAN, S.; SHARMA, A. (2004). **Passiflora: a review update**. Journal Ethnopharmacol., 94 (2004): 1-23.

DHAWAN, K.; KUMAR, S.; SHARMA, A. (2002). Reversal of cannabinoids (delta9-THC) by the benzoflavone moiety from methanol extract of *Passiflora incarnata* Linneaus in mice: a possible therapy for cannabinoid addiction. J. Pharm. Pharmacol., 54(6): 875-881.

DURIGAN, J.F.; SIGRIST, J.M.M.; ALVES, R.E.; FILGUEIRAS, H.A.C.; VIEIRA, G. **Qualidade e tecnologia pós-colheita do maracujá**. In: LIMA, A.A.; CUNHA, M.A.P. **Maracujá: produção e qualidade na passicultura**. Cruz das Almas: Embrapa, 2004. p. 283-303.

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>>. Acesso em: 10 mar. 2014.

FARIAS, M.A.A.; FARIA, G.A.; CUNHA, M.A.P. DA; PEIXOTO, C.P.; SOUSA, J.S. Caracterização física e química de frutos de maracujá-amarelo de ciclos de seleção massal estratificada e de populações regionais. **Magistra**, Cruz das Almas, v. 17, n. 2, p. 83-87, 2005.

GRIVET, J.-P. e DELORT, A.-M. **NMR for microbiology**: in vivo and in situ applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **54**, 1–53 (2009).

HSIEH, P.; CHANG, F.; LEE, K.; HWANG, T.; CHANG, S.; WU, Y. A. A new anti-HIV alkaloid, drymaritin, and a new C-glycoside flavonoid, diandraflavone, from *Drymaria diandra*. **Journal of Natural Products**, v. 67, p. 1175-1177, 2004.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Culturas temporárias e permanentes**. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2010/PAM2010\\_Publicação\\_completa.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2010/PAM2010_Publicação_completa.pdf)>. Acesso em: 03 set. 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola municipal. Banco de Dados Agregados**. Disponível em: <[www.sidra.ibge.gov.br](http://www.sidra.ibge.gov.br)>. Acesso em: 03 set. 2013.

JANG, J.; MOON, K. Inhibition of polyphenol oxidase and peroxidase activities on fresh-cut apple by simultaneous treatment of ultrasound and ascorbic acid. **Food Chemistry**, v. 124, p. 444–449, 2011.

KADER, A. A. *Postharvest technology of horticultural crops*. 3. ed. Oakland: University of California, 2002. 519 p.

KADKHODAEI, R.; POVEY, M. J.W. Ultrasonic inactivation of *Bacillus*  $\alpha$ -amylase I effect of gas content and emitting face of probe, **Ultrason. Sonochem**, v.15, p. 133–142, 2008.

KARAKAYA, S. Bioavailability of Phenolic Compounds. **Critical Reviews Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 44, n. 6, p. 453-64, 2004.

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, A.G.; MORALES, M.T. FETT, R. Frutas tropicais e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência rural**, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

LIMA, A. A. *Maracujá produção*: aspectos técnicos. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. 104 p. (Frutas do Brasil, 15).

LINDON, J. C.; NICHOLSON, J. K.; HOLMES, E. **The Handbook of Metabonomics and Metabolomics**: Methods and Protocols. Amsterdam: Elsevier, 2007.

LIPITOA, S.; ROBERTSON, G.L. The enzymatic extraction of juice from yellow passion fruit pulp. **Tropical Science**, West Sussex, v. 19, p. 105-112, 1977.

MAIA, G.A.; SOUSA, P.H.M.; LIMA, A.S. **Processamento de sucos de frutas tropicais**. Fortaleza: Edições UFC, p.320, 2007.

MARCHI, R.; MONTEIRO, M.; BENATO, E.A.; SILVA, C.A.R. Uso da cor da casca como indicador de qualidade do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims. f. *flavicarpa* Deg.) destinado à industrialização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 3, 2000.

MATSUURA, F. C. A. U.; ROLIM, R. B. Avaliação da adição de suco de acerola em suco de abacaxi visando à produção de um “blend” com alto teor de vitamina C. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 24, p. 138-141, 2002.

MEDINA, J.H.; PALADINI, A.C.; WOLFMAN, C.; LEVI, D.S.; CALVO, D.; DIAZ, L.E.; PENA, C. (1990). Chrysin (5, 7-di-OH-flavone) a naturally-occurring ligand for benzodiazepine receptors with anticonvulsant properties. *Biochem. Pharmacol.*, 40-10: 2227-2231.

MELETI, M. M. L. **Propagação de frutíferas tropicais** (coord.) – Guaíba Agropecuária, 2000, 239p.

MORALES-DE LA PEÑA, M.; SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, M.A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Impact of high intensity pulsed electric field on antioxidant properties and quality parameters of a fruit juice–soymilk beverage in chilled storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 872–881, 2010.

MÜLLER, C.H. Efeito de doses de sulfato de amônio e de cloreto de potássio sobre a produtividade e a qualidade de maracujás colhidos em épocas diferentes. Viçosa: UFV, 1977. 90p. Dissertação de Mestrado.

NASCIMENTO, T.B. do; RAMOS, J.D.; MENEZES, J.B. Características físicas do maracujá-amarelo produzido em diferentes épocas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.12, p.2353-2358, dez. 1999.

NINFALI, P. et al. Antioxidant capacity of vegetables, spices and dressings relevant to nutrition. **British Journal of Nutrition**, Wallingford, v. 93, n. 2, p. 257-66, 2005.

OLIVEIRA, J.C. de; FERREIRA, F.R.; RUGGIERO, C.; NAKAMURA, L. **Caracterização e avaliação de germoplasma de *Passiflora edulis***. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987, Campinas. Anais. Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. v.2, p.585-590.

PINO, J. A. **Los constituyentes volatiles de la fruta de la passion**. **Alimentaria**, v. 280, p. 73-81, 1997.

RAMOS, A. M.; TEIXEIRA, L. J. Q.; STRINGHETA, P. C.; CHAVES, J. B. P.; GOMES, J.C. Aplicação de campos elétricos pulsados de alta intensidade na conservação de alimentos. **Revista Ceres**, v.53(308), p. 425-438, 2006.

RAUHA, J.P. ; REMES, S. ; HEINONEN, M. ; HOPIA, A. ; KÄHKÖNEN, M. ; KUJALA, T. ; PIHLAJA, K. ; VUORELA, H. ; VUORELA, P. Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. **International Journal of Food Microbiology**, v.56, n.1, p. 3-12, 2000.

ROCHFORD, S. Metabolomics Reviewed: A New “Omics” Platform Technology for Systems Biology and Implications for Natural Products Research. **Journal of Natural Products**, v. 68, p. 1813-1820, 2005.

ROSENTHAL, A. **Tecnologia de alimentos e inovação: tendências e perspectivas**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008. 193p.

SALLEH-MACK, S.Z.; ROBERTS, J.S. Ultrasound pasteurization: the effects of temperature, soluble solids, organic acids and pH on the inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922, **Ultrason. Sonochem.** v.14, p.323–329, 2007.

SAMPAIO, A. C.; FUMIS, T. F.; ALMEIDA, A. M.; PINOTTI, R. N.; GARCIA, M. J. M.; PALLAMIN, M. L. Manejo cultural do maracujazeiro-amarelo em ciclo anual visando à convivência com o vírus do endurecimento dos frutos: um estudo de caso. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 343-347, 2008.

SÃO JOSÉ, A. R.; REBOUÇAS, T. N. H.; PIRES, M. M.; ANGEL, D. N.; SOUZA, I. V. B.; BOMFIM, M. P. **Maracujá – práticas de cultivo e comercialização**, Universidade Estadual do sudoeste da Bahia, Departamento de Fitotecnia e Zootecnia, Vitória da Conquista – Ba 2000.

SJOSTROM, G.; ROSA, J.F.L. Estudos sobre as características físicas e composição química do maracujá-amarelo, *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Deg. Cultivado no município de Entre-Rios, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 4, Salvador, 1977. **Anais...** p. 265-273.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

SOULIMANI R, YOUNOS C, JANNOUNI S, BOUSTA D, MISSLIN R, MORTIER F (1997). Behavioural effects of *Passiflora incarnata* L. and its indole alkaloid and flavonoid derivatives and maltol in the mouse. *J. Ethnopharmacol.*, 57-61: 11-20.

SOUZA, S. L.; MOREIRA, A. P. B.; SANTANA, H. M. P.; ALENCAR, E. R. Conteúdo de carotenos e provitamina A em frutas comercializadas em Viçosa, Estados de Minas Gerais. *Acta Scientiarum Agronomy*, Maringá, v. 26, n. 4, p. 453-459, 2004.

TALCOTT, S. T.; PERCIVAL, S. S.; PITTET-MOORE, J.; CELORIA, C. Phytochemical composition and antioxidant stability of fortified yellow passion fruit (*Passiflora edulis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 51, n. 4, p. 935-941, 2003.

TIWARI, B.K.; PATRAS, A.; BRUNTON, N.; CULLEN, P.J.; O'DONNELL, C.P. Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 598–604, 2010.

UENOJO, M.; MARÓSTICA-JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma, *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 616-622, 2007.

VEBERIC, R.; COLARIC, M.; STAMPAR, F. Phenolic acids and flavonoids of fig fruit (*Ficus carica* L.) in the northern Mediterranean region. *Food Chemistry*, Barking, v. 106, n. 1, p. 153-157, 2008.

WAHLBERG, I. e ENZELL, C.R. **Tobacco isoprenoids**. *Nat. Prod. Rep.* **4**, 237–276 (1987).

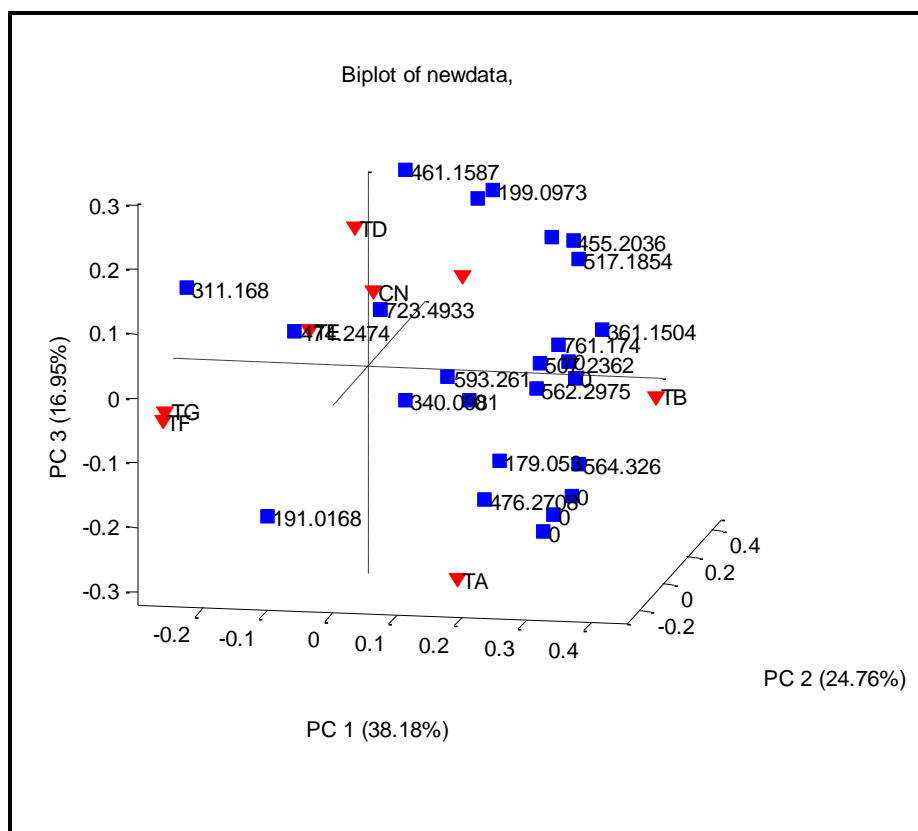
WECKWERTH, W. *Metabolomics: Methods and Protocols*. Totowa: Humana Press, 2007.

ZERAIK, M.L. PEREIRA, C.A.M.; ZUIN, V.G.; YARIWAKE, J.H. Maracujá: um alimento funcional? *Revista Brasileira de Farmacognosia, Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 20(3): 459-471- Jun/Jul. 2010.

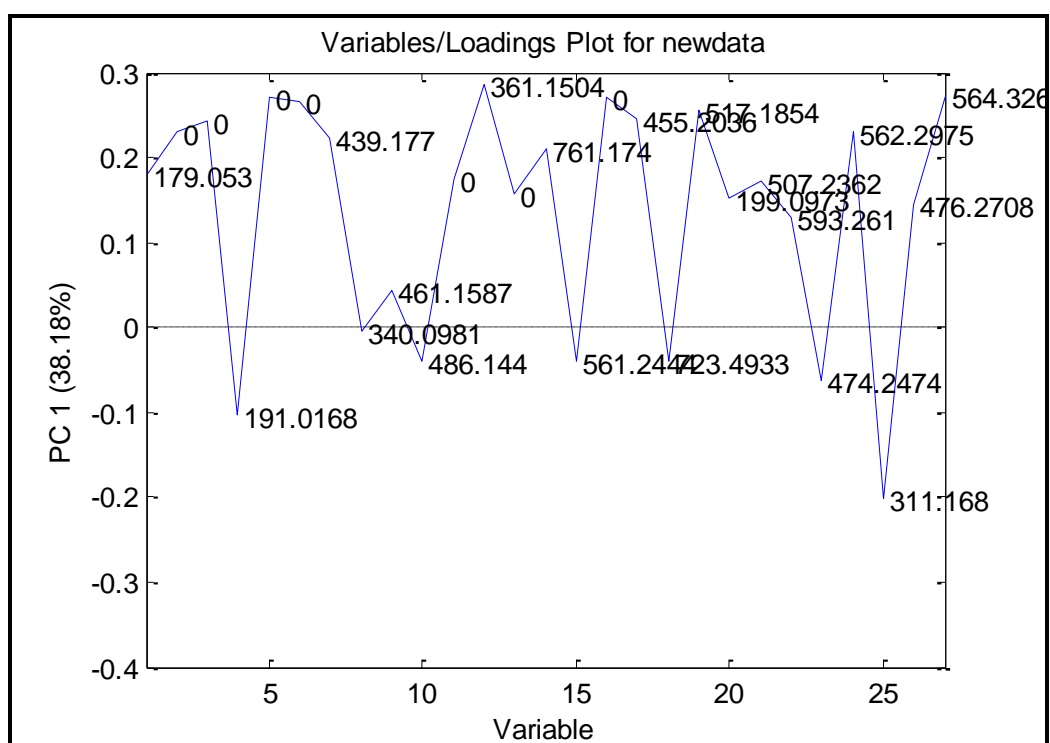
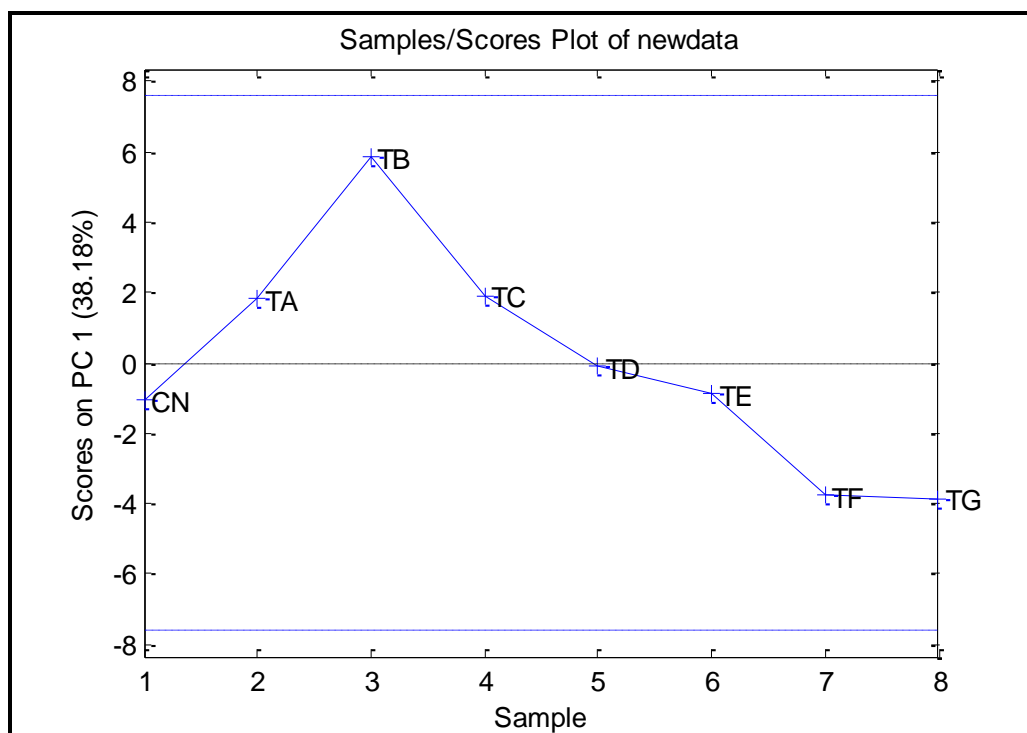
ZULUETA , A.; ESTEVE, M.J.; FRÍGOLA, A . Ascorbic acid in orange juice–Milk beverage treated by high intensity pulsed electric fields and its stability during storage. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.11, p. 84–90, 2010.



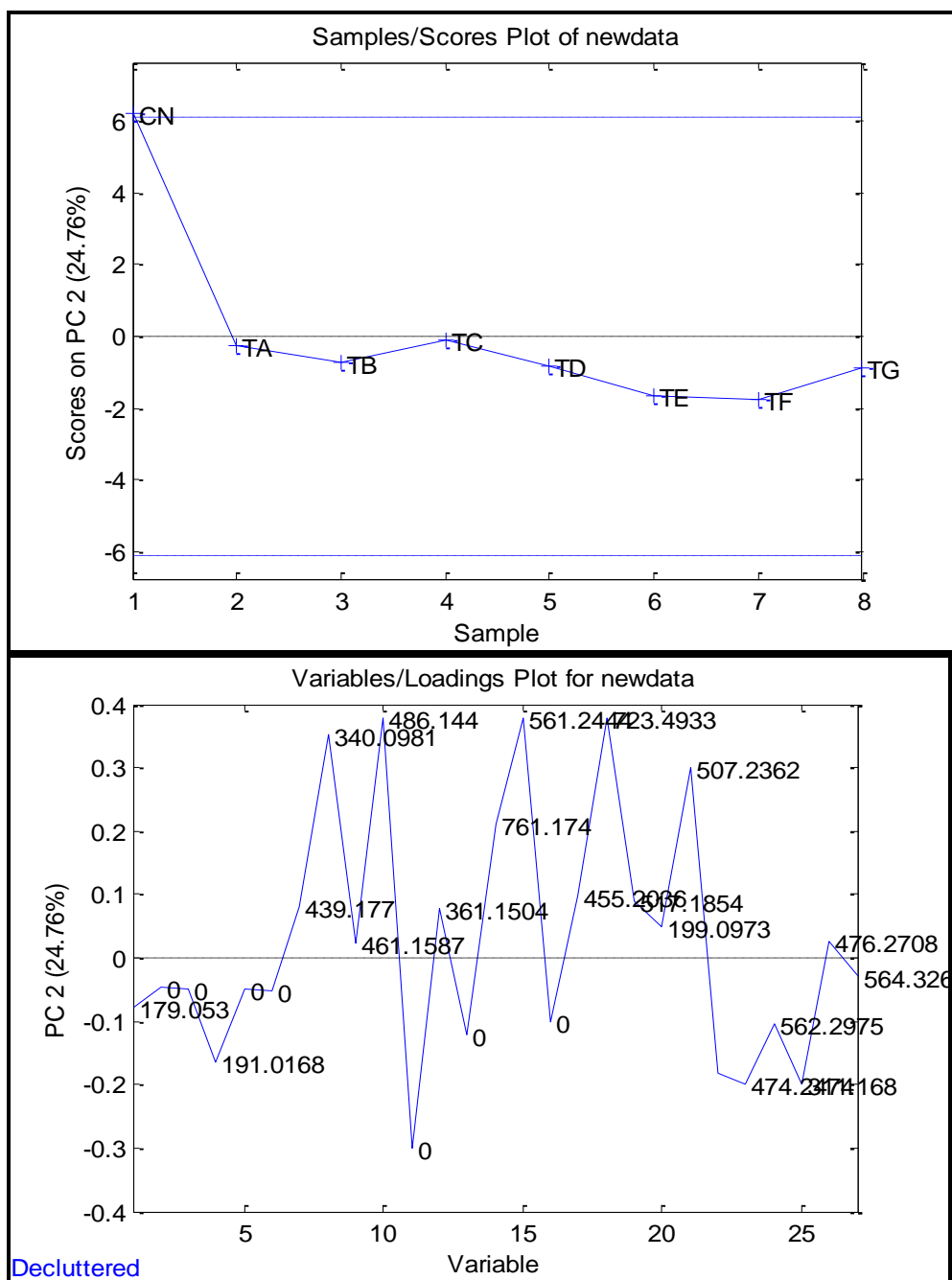
**Apêndice A-** Pesos e escores do suco de maracujá tratado termicamente analisando-se PC1xPC2xPC3.



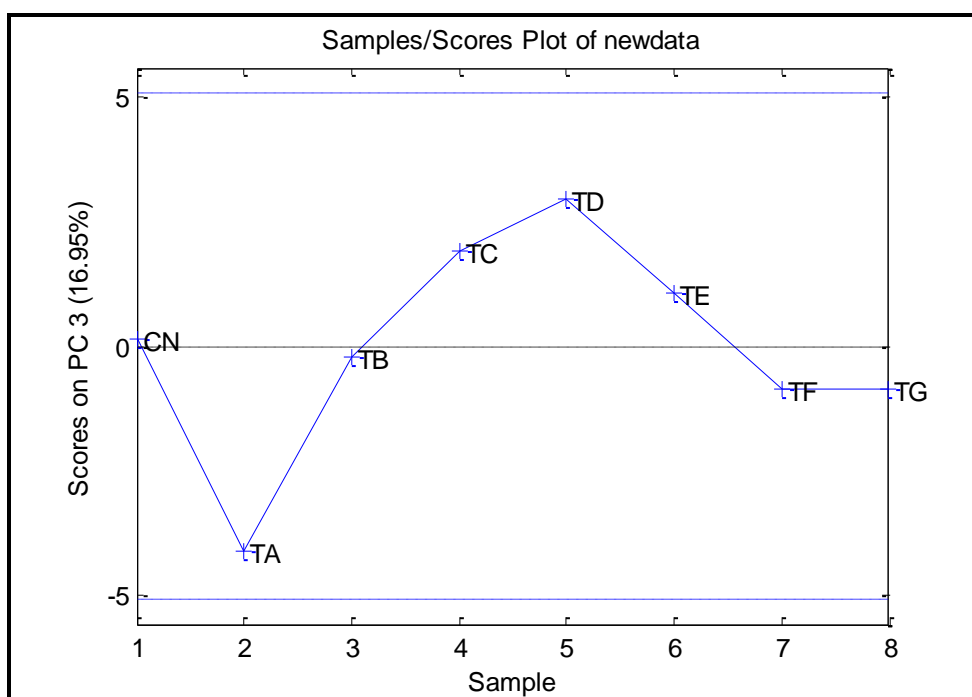
**Apêndice B:** Pesos e escores da PC1 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle.

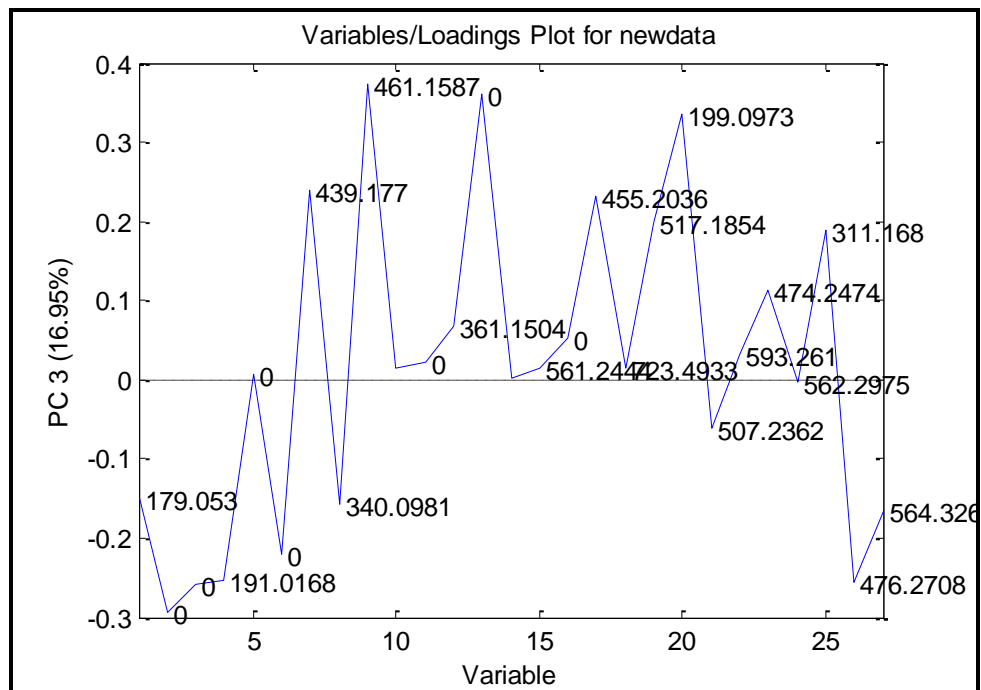


**Apêndice C:** Pesos e escores da PC1 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle.

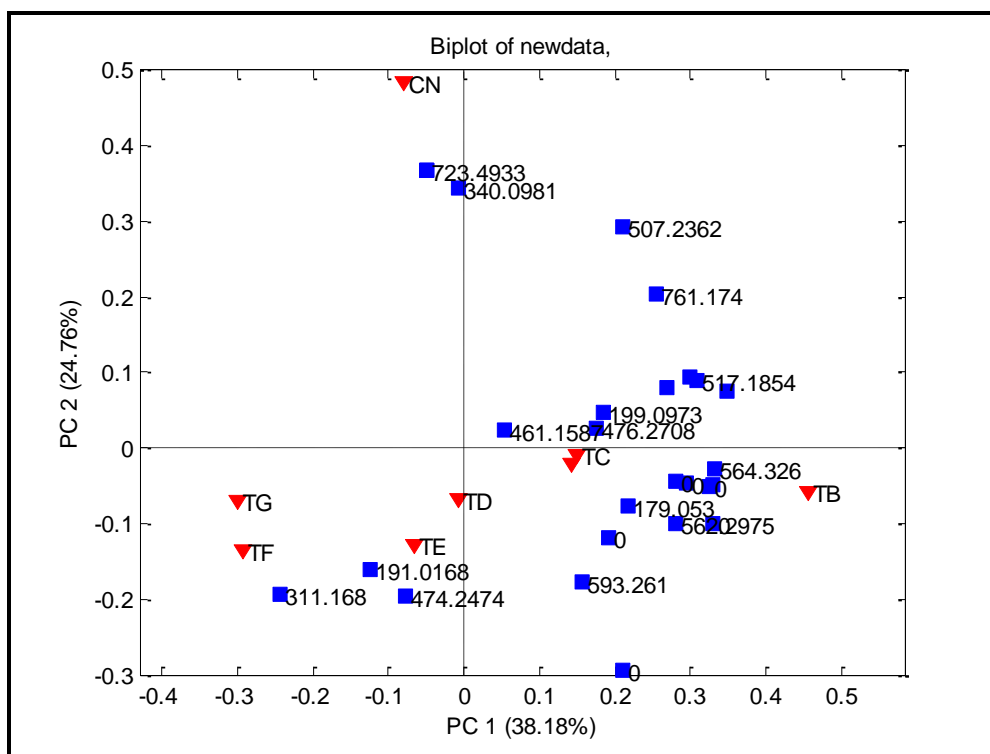


**Apêndice D:** Pesos e escores da PC 3 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle.





**Apêndice E:** Pesos e escores da PC1 x PC2 de todas as amostras de suco de maracujá tratadas termicamente e do controle.



**Apêndice F:** Perfil cromatográfico de metabólitos do suco de maracujá sem tratamento térmico no modo negativo com tempo de retenção de 15 minutos.

