

Determinação de compostos antioxidantes em amostras de melado de cana-de-açúcar

Determination of antioxidant compounds in cane syrup samples

RESUMO

Nathalie Ladares de Araujo
nladares@gmail.com.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Eliane Sloboda Rigobello
elisloboda@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, matéria-prima de diversos produtos alimentícios como o melado obtido pela evaporação do caldo de cana ou a partir da rapadura. O melado é um alimento nutritivo e de boa aceitação pelos consumidores, mas ainda pouco estudado. O objetivo desse trabalho foi quantificar os polifenóis, compostos fenólicos e flavonoides totais, presentes em trinta e duas amostras de melado de diferentes regiões do Brasil, por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados obtidos neste estudo foram de 0,059 a 8,40 mgEAG g⁻¹ de compostos fenólicos e de 0,017 a 0,267 mgEC g⁻¹ de flavonoides totais, tendo uma grande variação entre as amostras estudadas, mesmo naquelas de mesma marca. Isso também foi observado quando comparado os resultados obtidos neste estudo com os presentes na literatura. Essa variabilidade pode ser atribuída a diversos fatores, entre eles a qualidade e colheita da cana-de-açúcar, o processo de produção artesanal e o armazenamento do melado.

PALAVRAS-CHAVE: Cana-de-açúcar - Produtos. Espectrofotometria. Polifenóis.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer of sugar cane in the world, raw material for several food products such cane syrup obtained by the evaporation of sugarcane juice or from rapadura. Cane syrup is a nutritive food, and well received by consumers, but still little studied. The aim of this work was to quantify polyphenols, phenolic compounds and total flavonoids, in thirty-two samples of cane syrup, from different regions of Brazil, by UV-Vis spectrophotometry. The results obtained in this study ranged from 0.059 to 8.40 mgEAG g⁻¹ of phenolic compounds and 0.017 to 0.267 mgEC g⁻¹ of total flavonoids, having a variation between the samples studied, even in those of the same brand. This was also observed when comparing the results obtained in this study with those present in the literature. This variability can be attributed to several factors, including the quality and harvest of sugarcane, the artisanal production process and the storage of cane syrup.

KEYWORDS: Sugarcane - Products. Spectrophotometry. Polyphenols.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) do mundo, essa cultura é a maior em toneladas produzidas (ARAÚJO, 2017). Durante a safra de 2019/20 foi produzido cerca de 642,700 mil toneladas de cana-de-açúcar, em uma área de aproximadamente 8.442,0 mil de hectares (CONAB, 2020).

A cana-de-açúcar é a matéria-prima de diversos produtos, como o açúcar, caldo de cana, rapadura, melaço e o melado. O melado é definido como um líquido xaroposo obtido pela evaporação do caldo de cana ou a partir da rapadura, por processos tecnológicos adequados. Suas características sensoriais incluem aspecto líquido xaroposo e denso, cor amarelo âmbar, cheiro e sabor próprios e gosto doce. O melado apresenta aproximadamente 50% de glicídios totais mínimo, 25% a umidade máxima, 6% as cinzas máximas, 10% v/p a acidez máxima (CHAVES et al., 2003) e teor de ferro é cerca de 5,4 mg 100 g⁻¹ de produto (NOGUEIRA et al., 2009).

Em relação aos seus limites microbiológicos as especificações são a ausência em 25g de salmonella, máximo de 102 NMP g⁻¹ de coliformes e máximo de 103 g⁻¹ de bolores e leveduras. Já no quesito qualidade microscópica para o melado, exige-se que nas preparações microscópicas as amostras se mostrem livres de sujidades, de parasitas e larvas, de insetos e de seus fragmentos (BRASIL, 2001).

Além dessas características e especificações, o melado de cana-de-açúcar é fonte de vários nutrientes como vitaminas e íons metálicos inorgânicos. No entanto, sua principal composição são os açúcares (em torno de 62%), sendo a principal a sacarose (32%). Outros componentes são a água em torno de 20%, materiais nitrogenados e ácidos livres e ligados (10%), compostos inorgânicos (8%). A qualidade do melado obtida e a sua composição fornecem informações sobre a produção e a natureza da cana-de-açúcar (OLBRICH, 2006). Por exemplo, as condições de clima, fertilidade do solo, qualidade e propriedade da adubação, tratamentos culturais, variedade da cana e idade do canavial, entre outros (CHAVES et al., 2003).

Segundo Kong et al. (2016), foram observadas atividade antioxidante e anti-hiperglicêmica mais altas no melado que no caldo de cana, sendo consistente com o fato de ter um teor de compostos antioxidantes mais elevado em comparação com o do caldo de cana.

Ali et al. (2019) determinaram o teor de antioxidantes no caldo de cana e no melaço. Os resultados médios em equivalente de Trolox (TE) foram 2,34 mgTE g⁻¹ de extrato de caldo de cana e 1,91 mgTE g⁻¹ de extrato seco de melaço. Os compostos fenólicos, pelo método de Folin-Ciocalteu (equivalente de ácido gálico, GAE), foi em média de 0,93 mgGAE g⁻¹ de extrato para o caldo de cana e 1,96 mgGAE g⁻¹ de extrato para o melado. O teor de flavonoides, empregando quercetina como padrão (QE), foi de 2,59 mgQE g⁻¹ de extrato para o caldo de cana e 2,97 mg QE g⁻¹ de extrato para o melado.

Fagundes (2010) quantificou polifenóis totais de 1,393 a 5,963 mgGAE g⁻¹ de melado. Em um estudo na França foi verificado, em caldo de cana purificado e melado, valores médios de polifenóis totais de 5,52 e 4,40 mgGAE g⁻¹, respectivamente (PAYET; SING; SMADIA, 2006). Em amostras de caldo de cana brasileiro foram encontrados 160 mg de polifenóis totais equivalentes de ácido clorogênico (CAE) por litro do produto (DUARTE et al., 2006). Deseo et al. (2020)

determinaram os polifenóis totais e flavonoides totais em amostras de melado, por método colorimétrico, e os valores médios obtidos foram 17,4 mgGAE g⁻¹ e 5,2 mgQE g⁻¹, respectivamente.

Cada 100g de melado fornece 300 calorias e é um alimento muito apreciado no Brasil. Seu uso na alimentação humana é diversificado e varia entre as regiões, pode ser consumido puro ou em misturas com outros alimentos, tais como queijos, farinha, biscoitos, bolo, com inhame, mandioca. Há também sugestões de uso para a alimentação animal e é utilizado como ingrediente na indústria de confeitaria, bebidas, balas e até mesmo como substituto do xarope no acondicionamento de alguns tipos de frutas em conserva. É considerado ainda um produto antianêmico, uma vez que é boa fonte de ferro, além de ser muito energético (CHAVES et al., 2003).

O objetivo desse trabalho foi quantificar os polifenóis, compostos fenólicos e flavonoides totais, presentes em trinta e duas amostras de melado de diferentes regiões do Brasil, usando a espectrofotometria UV-Vis.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram feitas análises em 32 (trinta e duas) amostras de melados de diversas regiões do sul do país, com o objetivo de determinar a quantidade de compostos antioxidantes fenólicos totais e flavonoides totais. Todas as amostras foram analisadas no escuro e em triplicata.

O teor de compostos fenólicos totais foi analisado utilizando o método de Folin-Ciocalteu e os resultados foram expressos em equivalente por ácido gálico (EAG). A curva analítica foi construída com ácido gálico de pureza 99,9% no intervalo de 45 a 1500 mg L⁻¹ com sete níveis de concentração em triplicata. A exatidão da curva analítica variou de 82 a 109% e R² maior que 0,99. Preparou-se para cada amostra uma solução de 0,5 g de melado em 10 ml de água purificada pelo sistema Milli-Q. Em tubos de ensaio envoltos por papel alumínio foram colocados 30 µL da solução da amostra de melado, 2.370 µL de água purificada e 150 µL do reagente Folin-Ciocalteu. O conteúdo dentro do tubo foi homogeneizado e, após 2 minutos, foram adicionados 450 µL de carbonato de sódio 15% aquoso, o conteúdo foi homogeneizado novamente e então o tubo foi tampado com papel alumínio e deixado em repouso para reagir por 2 horas. Também foi preparado o branco, usado para zerar o equipamento, no qual foi adicionado todos os reagentes menos a amostra, a qual foi substituída por água purificada. No controle negativo de cada amostra foi adicionado todos os reagentes, menos o Folin-Ciocalteu para verificar possível interferentes. Após o tempo de reação, fez-se a leitura da absorbância das amostras em 765 nm no espectrofotômetro UV-VIS (SIGLETON; ROSSI, 1965).

Para a quantificação dos flavonoides totais construiu-se uma curva padrão de catequina, os resultados foram expressos em equivalente por catequina (EC). O intervalo da curva foi de 15 a 500 mg L⁻¹ em triplicata cada nível de concentração. A exatidão da curva variou de 93 a 109% e R² igual a 0,99. Preparou-se para cada amostra uma solução de 0,5; 1,0 ou 2,0 g de melado em 10 ml de água purificada. Em tubos envoltos por papel alumínio foram colocados 250 µL da solução de melado, 1.000 µL de água Milli-Q e 75 µL de nitrito de sódio 5% aquoso,

homogeneizado e, após 5 minutos, foram adicionados 75 μL de cloreto de alumínio 10% aquoso. O conteúdo foi homogeneizado novamente e, após 6 minutos adicionou-se 500 μL de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . A leitura da absorbância das amostras foi lida imediatamente, em 510 nm no espectrofotômetro UV-VIS. No branco desta análise foi substituído o volume de melado por água purificada. Também foram feitos controles negativo para cada amostra de melado, em triplicata, nos quais o volume total das soluções de nitrito de sódio, cloreto de alumínio e hidróxido de sódio foi substituído por água purificada pelo sistema Milli-Q (ANNEGOWDA et al., 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de compostos fenólicos encontrado neste trabalho foi de 0,059 a 8,40 mgEAG g^{-1} de melado (Tabela 1), com uma média de 4,23 mgEAG g^{-1} . Observou-se que, as menores concentrações de compostos fenólicos foram encontradas nas amostras de melados cristalizadas e mais claras (amostras 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 13, Tabela 1). A cristalização ocorre segundo diversos fatores, como a concentração de açúcares, o teor de água na sua composição natural, a procedência da cana, o manuseio durante seu processamento, bem como as condições de estocagem. A diferença dos resultados observados nas amostras de mesma marca, 3, 4 e 5 e nas amostras 16 e 17 (Tabela 1), foi pequena. Em geral, a data de validade comercial de melado é de dois anos.

Os resultados de compostos fenólicos obtidos neste estudo se aproximam com os da literatura, de 1,393 a 5,963 mg GAE g^{-1} em Fagundes (2010) e um valor médio de 1,96 mgGAE g^{-1} de extrato para o melado em Ali et al. (2019). Enquanto em Deseo et al. (2020) o resultado médio foi de 17,4 mgGAE g^{-1} , valor bem acima do encontrado neste estudo.

A concentração de flavonoides foi de 0,017 a 0,267 mgEC g^{-1} de melado (Tabela 1), com uma média de 0,142 mgEC g^{-1} de melado. As amostras foram analisadas com diluições diferentes para encontrar resultados mais coerentes. A melhor diluição foi a de 3g de melado/10ml água, pois as absorbâncias encontradas estavam mais próximas do meio da curva padrão. Nessa análise correu o mesmo que dos compostos fenólicos, os melados mais cristalizados (amostras 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 13) foram os que apresentaram menores quantidades de flavonoides, variando de 0,017 a 0,057 mg EC g^{-1} .

A concentração média de flavonoides total obtida neste estudo foi menor que os resultados encontrados na literatura. Ali et al. (2019) encontraram uma média de 2,97 mgQE g^{-1} e em Deseo et al. (2020) foi igual a 5,2 mgQE g^{-1} de melado. Isso provavelmente ocorreu porque os autores citados empregaram etanol como solvente extrator, aumentando a recuperação dos analitos. Diante disso, fica claro que há necessidade de avaliar a recuperação do método com diferentes solventes extratores e condições experimentais. Bem como fazer a validação do método. Neste estudo não foi possível avaliar todos os parâmetros devido à pandemia do Covid-19.

Tabela 1. Valores médios de fenólicos e flavonoides totais em melado.

Amostras		mg EAG g ⁻¹ ± DP	mg EC g ⁻¹ ± DP
1	Terra Vermelha, Assaí - PR	0,278 ± 0,011	0,021 ± 0,016
2	DaCosta - Sto Antônio da Patrulha - RS	0,620 ± 0,005	0,021 ± 0,017
3	Guimarães - Sto Antônio da Patrulha – RS (Fab. 2014)	0,999 ± 0,008	0,024 ± 0,015
4	Guimarães - Sto Antônio da Patrulha – RS (Fab. 2015)	0,393 ± 0,005	0,017 ± 0,029
5	Guimarães - Sto Antônio da Patrulha – RS (Fab. 2016)	0,059 ± 0,006	0,017 ± 0,019
6	Hemmer – Blumenau –SC	1,980 ± 0,013	0,042 ± 0,036
7	Saúde da Terra - Jaboti - PR	1,399 ± 0,012	0,034 ± 0,016
8	Fios de ouro - Quissomã – RJ (Fab. 2017)	1,920 ± 0,019	0,053 ± 0,015
9	Fios de Ouro - Quissamã – RJ (Fab. 2018)	2,065 ± 0,014	0,041 ± 0,018
10	Melatto – Cascavel –PR	2,478 ± 0,017	0,087 ± 0,060
11	Melatto – Cascavel –PR	5,781 ± 0,010	0,085 ± 0,019
12	Grützmacher - Benedito Novo – SC	1,805 ± 0,004	0,057 ± 0,015
13	Da Magrinha - Tijucos - SC	4,714 ± 0,014	0,09 ± 0,058
14	Copavi - Paranacity - PR	4,259 ± 0,062	0,139 ± 0,032
15	DaColônia - Sto Antônio da Patrulha – RS (Fab. 2016)	2,920 ± 0,033	0,101 ± 0,003
16	DaColônia - Sto Antônio da Patrulha – RS (Fab. 2016)	5,340 ± 0,012	0,259 ± 0,005
17	DaColônia - Sto Antônio da Patrulha - RS (Fab. 2018)	5,940 ± 0,025	0,267 ± 0,030
18	Superbom - São Paulo- SP	3,338 ± 0,002	0,074 ± 0,045
19	Bom Princípio - Tupandi – RS	2,375 ± 0,009	0,092 ± 0,049
20	Dois Irmãos Perreira - Eng. Beltrão - PR	5,665 ± 0,055	0,186 ± 0,007
21	Caseiro e Natural – Imaruí – SC (lote diferente)	4,484 ± 0,051	0,087 ± 0,010
22	Caseiro e Natural- Imaruí – SC	3,993 ± 0,013	0,086 ± 0,034
23	Arco Iris - Jaragué do Sul - SC	3,593 ± 0,001	0,102 ± 0,097
24	Bela Gil - Itapeva – SP	3,320 ± 0,036	0,077 ± 0,060
25	Coelho – Brusque – SC	2,847 ± 0,007	0,103 ± 0,047
26	Prety - Presidente Lucena – RS	3,411 ± 0,009	0,095 ± 0,066
27	Incotril - Treze Tílias – SC (Fab. 2017)	5,841 ± 0,103	0,118 ± 0,018
28	Incotril - Treze Tílias – SC- (Sem data)	6,340 ± 0,036	0,106 ± 0,016
29	SulMel - Caibi – SC	5,229 ± 0,021	0,117 ± 0,058
30	Produtos Biasi - Capitão L. Marques – PR	6,950 ± 0,023	0,185 ± 0,036
31	Naturell - Luís Alves – SC	5,290 ± 0,041	0,149 ± 0,064
32	Mano Velho - Alexânia – GO	8,400 ± 0,037	0,095 ± 0,010

- Restante das amostras dentro do prazo de validade

Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

Os resultados dos compostos fenólicos variam de 0,059 a 8,40 mgEAG g⁻¹, os quais se aproximam dos encontrados em alguns trabalhos publicados, o mesmo não foi observado com os resultados dos flavonoides de 0,017 a 0,267 mgEC g⁻¹, os quais foram mais baixos que os da literatura encontrada.

Conclui-se que o melado é um alimento com elevada concentração de compostos fenólicos, compostos benéficos à saúde humana. A alteração física do melado como verificada nas amostras cristalizadas pode diminuir o teor de antioxidantes do produto.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná por disponibilizar a estrutura necessária para a realização do projeto e pela bolsa de iniciação científica concedida.

REFERÊNCIAS

ALI, S. E.; GEDAILY, R. A. E.; MOCAN, A.; FARAG, M. A.; EL-SEEDI, H. R. Profiling metabolites and biological activities of sugarcane (*Saccharum officinarum* Linn). Juice and its product molasses via a multiplex metabolomics approach. **Rev. Molecules**, v. 24, p. 1-21, 2019.

ANNEGOWDA, H. V.; BHAT, R.; TZE, L. M.; KARIM, A. A.; MANSOR, S. M. The free radical scavenging and antioxidant activities of pod and seed extract of *Clitoria fairchidiana* (Howard) – an underutilized legume. **Journal of Food Science Technology**, v. 50 n. 3, p. 535-541, 2013.

ARAÚJO, Luan Maia de. **Avaliação físico-química de melaço e melado**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Produção Sucoalcooleira) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/15973/1/LMA07102019.pdf>. Acesso em: 17 de abril de 2020.

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001**. Aprova o regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília – DF, 10 jan. 2001.

CHAVES, J. B. P. et al. Produção de açúcar mascavo, melado e rapadura (Capacidade 9 toneladas/dia de cana-de-açúcar). In: SILVA, Carlos Arthur Barbosa da; FERNANDES, Aline Regina. **Projetos de empreendimentos agroindustriais - produtos de origem vegetal**. Viçosa: Editora UFV, 2003. p. 119-169. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/301867366_PRODUCAO_DE_ACUCAR_MASCAVO_MELADO_E_RAPADURA_1_Capacidade_9_toneladasdia_de_cana-de-acucar. Acesso em: 17 de abril de 2020.

CONAB. Companhia Nacional do Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar**. V. 6 - SAFRA 2019/20- n.4, Quarto levantamento, Brasília, abril de 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 30 de jul. de 2020.

DESEO, M. A.; ELKINS, A.; ROCHFORT, S.; KITCHEN, B. Antioxidant activity and polyphenol composition of sugarcane molasses extract. **Rev. Food Chemistry**, Melbourne, v.314, jan, 2020.

DUARTE-ALMEIDA, M.J.; NOVOA, A.V.; LINARES, A.F.; LAJOLO, F.M.; GENOVESE, M.I. Antioxidant activity of phenolics from sugar cane (*Saccharum officinarum* L.) juice. **Plant Foods Hum. Nutr.** v. 61, p. 187-192, 2006.

FAGUNDES, Amanda D'El Rei. **Características nutricionais com ênfase no ferro e capacidade antioxidante de melados produzidos em Santa Catarina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/94536>. Acesso em: 21 de out de 2019.

KONG F.; YU S.; ZENG F.; WU X. Phenolics Content and inhibitory effect of sugarcane molasses on α -glucosidase and α -amylase In Vitro. **Sugar Tech.** v. 18, p. 333–339, 2016.

NOGUEIRA, F. S.; FERREIRA K. S.; JUNIOR, J. B. C.; Passoni, L. C. Minerais em melados e em caldos de cana. **Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n.4, p. 727-731, out. – dez, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n4/05.pdf>. Acesso em: 16 de abril de 2020.

OLBRICH, Hubert. **The molasses**. Berlim: Biotechnologie-Kempe GmbH, 2006. Disponível em: http://kempetrade.de/Molasses_OLBRICH.pdf. Acesso em: 16 de abril de 2020.

PAYET, B.; SING, A. C.C.; SMADIA, J. Comparison of the concentrations of phenolic constituents in cane sugar manufacturing products with their antioxidant activities. **J. Agric. Food Chem.** v. 54, p. 7270-7276, 2006.

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