

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**MANUTENÇÃO DOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DO
CAMU-CAMU (*Myrciaria dubia* H.B.K. (Mc Vaugh))
DESIDRATADO, DURANTE ARMAZENAMENTO.**

Autora: Rosalinda Arévalo Pinedo

Orientador: Prof^o. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Setembro/2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE 80
Nº CHAMADA UNICAMP
Ar34m
V EX
TOMBO BCI 51510
PROC 16.837/02
C DX
PREÇO R\$ 11,00
DATA 13/11/02
Nº CPD

CM00176588-2

IBID 267668

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ar34m Arévalo Pinedo, Rosalinda
 Manutenção dos atributos de qualidade do camu-
 camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. (Mc Vaugh) desidratado,
 durante armazenamento / Rosalinda Arévalo Pinedo.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2002.

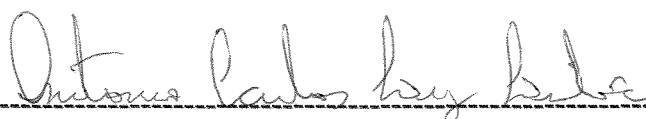
 Orientador: Theo Guenter Kieckbusch.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Vitamina C. 2. Antocianina. 3. Desidratação. I.
 Kieckbusch, Theo Guenter. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
 Título.

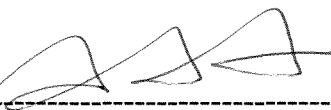
Dissertação de Mestrado defendida por Rosalinda Arévalo Pinedo e aprovada em
12 de setembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch – FEQ/UNICAMP – Orientador



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa – FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali – ITAL



Prof. Dr. Fernanda Paula Collares – FEA/UNICAMP

100254587

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Rosalinda Arévalo Pinedo e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de setembro de 2002.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch - Orientador

Dedico:

*Con eterno amor y respeto a la memoria de mi Padre Hernán Arévalo
Mendoza con su inmenso esfuerzo y sacrificio hizo que yo llegara hasta aquí,
A mi Madre Auristela Pinedo por su grande amor, por las fuerzas dadas
y sabios consejos para continuar mis estudios, mis hermanos: Gledys, Clever,
Aroldo, Berner y Linder. A mi esposo Carlos y en especial a mi bebita Carla
Rosalyn, Mis sobrinos: Milagrino, Jorge Luis, Carolina, Fabio e Lucas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela orientação e ensinamentos transmitidos com objetiva clareza, compreensão, carinho e amizade disponível em todas as etapas do curso deste trabalho e no dia a dia, muito, muito obrigado pela ajuda incondicional recebida.

Aos senhores membros da banca examinadora, pelo aceite e indispensável contribuição a este trabalho.

Ao Cnpq e a FAPESP, pela ajuda financeira dispensada.

Aos professores do DTF da FEQ-UNICAMP, pelos ensinamentos e atenção.

Ao Prof. Horacio Paredes, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, por disponibilizar seu laboratório para a execução dos ensaios de liofilização, sem as quais esta pesquisa não poderia ser finalizada.

Ao Prof. Paulo Sobral, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da FZEA – USP, de Pirassununga, pelo uso do DSC e pela atenção dispensada.

As minhas grandes amigas: Érica M. Zactiti, Lecsi M. Romero, Blanca Díaz, Paula Villacorta, Fernanda Collares, Kiki Pinheiro, que estiveram junto a mim nos momentos que mais precisei, muito obrigado.

As minhas amigas, Eliana, Luciana, Juliana de Souza, Virginia Aparecida, Daniela Pires, Josy, Marta, Daniela, Maitá, Viviane, pela amizade e pronta disposição em ajudar.

Ao Sr. SATORI SASSAKI e família pelo fornecimento e doação do camu-camu e pela atenção dedicada.

A minhas cunhadas Zilda e Marta, pela ajuda e atenção, amizade e carinho, a Sonia, Jerson que sempre foram bons amigos.

Aos meus amigos: Paulo Lovo Junior, Juan José Lovón, Francis Leo, Juliana, Sergio dos Santos, Silvania, Mara, Marlene, Uiram, Álvaro, Tatiana, Mari, Carlos S, Marco, Abdon, Justo, Carlos A.

Aos técnicos: Karla, Priscila, Ana, Adalto, Luis, Celso, Francisco (DEPAN) pela ajuda e carinho.

Aos amigos da secretaria: Rosa e Márcia, pela atenção e compreensão.

A Carlos, meu esposo, pela compreensão e minha filinha, Carlita que com seu sorisinho, graça e muita compreensão fez que eu terminasse a tese.

A DEUS TODO PODEROSO... pela força espiritual sempre recebida.

RESUMO

O camu-camu (*Myrciaria dubia*) é um fruto nativo das várzeas amazônicas que se destaca pelo seu alto conteúdo em vitamina C, superior ao da acerola. Seu aproveitamento tecnológico está limitado à comercialização da polpa congelada, exportada, sobretudo pelo Peru, à países asiáticos e da Europa. O cultivo do camu-camu está sendo introduzido no estado de São Paulo.

A presente pesquisa utilizou camu-camu colhidos em Registro, SP., e objetivou desenvolver subsídios técnico-científicos para a conservação do camu-camu desidratado (casca e polpa). A casca, fonte de antocianinas e também de ácido ascórbico, foi desidratada com ar aquecido a 50°C e armazenada em ambientes com 11,3% e 43,7% de UR (umidade relativa), a 23°C. A cinética de secagem seguiu a Lei da difusão de Fick e a isoterma de sorção do produto seco foi ajustada pelo Modelo GAB, fornecendo um conteúdo de umidade da monocamada, X_m , de 0,045g/g massa seca. A casca armazenada com um conteúdo de umidade inferior a X_e (umidade de equilíbrio) manteve sua coloração vermelha (a^* (intensidade de vermelho) positivo, indicativo da presença de antocianinas)) por um período de 180 dias.

A polpa foi liofilizada a temperatura de -60°C e pressão de 0,1mbar e foi armazenada a dois níveis de temperatura: 23°C (11,3%; 43,8% e 75,3%UR) e 35°C (11,3% e 43,8% UR) e sua cor e o conteúdo de vitamina C foram monitoradas por até 180 dias. A isoterma GAB indicou um X_m igual a 0,045g/g massa seca. O produto liofilizado armazenado com umidade inferior a X_m sofreu apenas um pequeno decréscimo da intensidade da cor vermelha, e não foi influenciado pela temperatura de armazenamento. O conteúdo de ácido ascórbico, entretanto, sofreu um declínio progressivo, sendo mais influenciado pela atividade de água do que pela temperatura. Armazenado com (atividade de água) a_w de 0,113, as perdas foram de cerca de 30% (a 23°C) e de 40% (a 35°C) em 90 dias.

Palavras-chave: camu-camu, vitamina C, antocianinas.

ABSTRACT

Camu-camu (*Myrciaria dubia*) is a native fruit of the Amazonian floodplains, well known for its high Vitamin C content, which is higher than in acerola. It has been marketed only as frozen pulp, exported mainly by Peru to Asian countries and Europe. Camu-camu is now being cultivated in the State of São Paulo.

This research used camu-camu harvested in Registro, São Paulo, and focused on the definition of technical-scientific preservation parameters of dehydrated camu-camu (pulp and peels). The peels, source of anthocyanins and ascorbic acid was dried with heated air at 50°C, and was stored in ambients of 11.3% and 43.8% RU (humidity relative), at 23°C. The drying kinetics followed Fick's law of Diffusion and the sorption isotherm of the dried product was adjusted by the GAB model, furnishing a monolayer water content, X_m , of 0.045 g/g dry matter. The peels stored with a moisture content lower than X_e (balance humidity) kept the red color (a^* (red intensive) positive, indicative of anthocyanin preservation) for 180 days.

The pulp was freeze-dried at a temperature below -60°C and pressure of 0.1mbar and was stored at two temperatures: 23°C (11.3%, 43.8% and 75.3% RU) and 35°C (11.3% and 43.8% relative humidity), and its color and Vitamin C content was monitored for a period of 180 days. The GAB isotherm indicated an X_m equal to 0.045 g/g dry matter. The freeze-dried product stored with a water content lower than X_m exhibited only a slight decrease of the red color intensity, that was not affected by the storage temperature. The ascorbic acid content, however, decreased steadily, being more influenced by the water activity than the temperature. The storage at (water activity) $a_w = 0.113$ produced losses in ascorbic acid of about 30% (at 23°C) and 40% (at 35°C), in 90 days.

The camu-camu produced in São Paulo showed physical and chemical characteristics similar to the one obtained from the Amazonian basin.

Keywords: camu-camu, vitamin C, anthocyanin.

SUMÁRIO

	PÁGINA
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
NOMENCLATURA.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O CAMU-CAMU.....	3
2.1.1. Descrição botânica.....	3
2.1.2. Origem e distribuição geográfica.....	4
2.1.3. Morfologia , floração e frutificação.....	5
2.1.3.1. Morfologia.....	5
2.1.3.2. Floração.....	5
2.1.3.3. Frutificação.....	6
2.1.4. Aspectos Ecológicos.....	6
2.1.4.1 Clima e solo.....	6
2.1.4.2 Ciclo vegetativo.....	6
2.1.5. Camu-camu no estado de São Paulo.....	7
2.1.6 Usos.....	7
2.1.7 Composição química.....	8
2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO.....	12
2.3 PIGMENTOS.....	14
2.4 CONSERVAÇÃO DA POLPA DE FRUTAS.....	17
2.5. SECAGEM.....	19
2.5.1 Mecanismos e métodos de secagem.....	19
2.5.2 Modelagem da cinética de secagem.....	21
2.6. LIOFILIZAÇÃO.....	23
2.6.1 Etapas da Liofilização.....	25
2.6.1.1 Secagem Primária.....	25
2.6.1.2 Secagem secundária.....	25

2.6.1.3 Colapso.....	26
2.7. ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	29
2.7.1 Modelos de isothermas.....	30
2.7.1.1 EQUAÇÃO BET.....	30
2.7.1.2 EQUAÇÃO DE GAB.....	31
2.7.1.3 EQUAÇÃO DE HENDERSON.....	31
2.7.1.4 EQUAÇÃO DE OSWIN.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. MATERIAIS.....	33
3.1.1. Matéria-prima.....	33
3.1.2 Sais inorgânicos.....	33
3.1.3 Materiais e equipamentos.....	34
3.2. MÉTODOS.....	34
3.2.1. Preparo da matéria prima.....	34
3.2.2. Processamento para a obtenção da casca desidratada.....	35
3.2.2.1 Cortes.....	35
3.2.2.2 Secagem.....	35
3.2.2.3 Armazenamento.....	36
3.2.3. Processamento para a obtenção da polpa.....	37
3.2.3.1 Branqueamento.....	37
3.2.3.2 Resfriamento.....	37
3.2.3.3 Despolpamento.....	37
3.2.3.4 Acondicionamento da polpa/congelamento.....	37
3.2.4 Liofilização.....	39
3.4.2.1 Preparo para a liofilização.....	39
3.4.2.1 Liofilização.....	39
3.2.5 Análises físicas.....	39
3.2.5.1 Diâmetro médio dos frutos.....	39
3.2.5.2 Tamanho de partícula.....	39
3.2.5.3 Volume dos poros, Porosidade.....	40
3.2.5.4 Micrografias.....	40

3.2.5.5 Medição da temperatura de transição vítrea.....	40
3.2.5.6 Determinação da cor.....	40
3.2.6. Análises químicas.....	41
3.2.6.1 Ácido ascórbico.....	41
3.2.6.2 Acidez total titulável.....	41
3.2.6.3 °Brix.....	41
3.2.6.4 pH.....	42
3.2.6.5 Determinação da umidade.....	42
3.2.7. Determinação das isotermas de adsorção.....	42
3.2.8. Ensaio de armazenamento.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA DA FRUTA DO CAMU- CAMU.....	46
4.1.1 Características físicas.....	46
4.1.1.1 DIÂMETRO MÉDIO DA FRUTA.....	46
4.1.1.2 COR E APARÊNCIA.....	46
4.2 Umidade.....	47
4.3 Qualificação química da fruta do camu-camu.....	48
4.3.1 CONTEÚDO DE ÁCIDO ASCÓRBICO.....	48
4.3.1.1 FRUTOS <i>IN NATURA</i> RECÉM-COLHIDOS.....	48
4.3.1.2 FRUTOS MANTIDOS 3 DIAS SEM REFRIGERAÇÃO.....	50
4.3.1.3 FRUTOS CONGELADAS ARMAZENADOS A -10°C.....	50
4.3.1.4 POLPA DA FRUTA, APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	51
4.3.2 ACIDEZ TOTAL E pH.....	51
4.3.3 °BRIX.....	53
4.4 Processamento da casca.....	54
4.4.1 PREPARO DO MATERIAL.....	54
4.4.2 SECAGEM COM AR A 50°C.....	54
4.5 Processamento da polpa.....	55
4.5.1 INATIVAÇÃO TÉRMICA E DESPOLPAMENTO.....	55
4.5.2 ARMAZENAMENTO DA POLPA.....	56

4.5.3 LIOFILIZAÇÃO.....	56
4.6 Ensaios de armazenamento.....	58
4.6.1 ARMAZENAMENTO DA CASCA DESIDRATADA.....	58
4.6.2 Armazenamento da polpa.....	63
4.6.2.1 COR.....	63
4.6.2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO.....	68
4.7 Isoterma de adsorção.....	73
4.7.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA CASCA.....	73
4.7.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA POLPA.....	75
4.8 Temperatura de Transição Vítreia da polpa de camu-camu.....	76
4.9 Morfologia da polpa liofilizada.....	78
4.9.1 Micrografias das partículas.....	80
4.9.2 Características físicas das partículas.....	82
5. CONCLUSÕES.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXO A. Análises de ácido ascórbico em frutos provenientes de Mirandópolis.....	92
ANEXO A. Pontos experimentais obtidos para o ajuste da isoterma de adsorção da polpa.....	94
ANEXO A. Pontos experimentais obtidos para o ajuste da isoterma de adsorção da casca.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 2.1. Frutos do Camu-camu (<i>Myrciaria dubia</i> H.B.K (Mc Vaugh)).....	5
Figura 2.2. Variação do conteúdo de ácido ascórbico durante o amadurecimento do camu-camu.....	9
Figura 2.3. Curvas de secagem.....	21
Figura 2.4. Diagrama do estado esquemático de um Alimento Típico.....	27
Figura 3.1 Esquema do secador de bandejas.....	36
Figura 3.2 Fluxograma para a obtenção de polpa liofilizada.....	38
Figura 4-1. Curva de secagem da casca do camu-camu, com ar de 50°C e velocidade de ar de 2m/s.	55
Figura 4-2. Variação da luminosidade, L, durante o armazenamento com três umidades relativas a 23°C.....	62
Figura 4-3. Variação da cromaticidade a* durante o armazenamento da casca do camu-camu sob três umidades relativas a 23°C.....	62
Figura 4.4. Variação da luminosidade L da polpa do camu-camu a 23°C.....	65
Figura 4.5 Variação da cromaticidade a* na polpa a 23°C.....	65
Figura 4.6. Variação da luminosidade L na polpa do camu-camu a 35°C.....	67
Figura 4.7. Variação da cromaticidade a* na polpa do camu-camu a 35°C.....	67
Figura 4-8: Variação do ácido ascórbico da polpa liofilizada armazenada a temperatura ambiente (23°C), com três umidade relativas.....	71
Figura 4-9: Variação do ácido ascórbico da polpa liofilizada armazenada a temperatura de 35°C, com duas umidades relativas.....	73
Figura 4.10. Isoterma de equilíbrio, ajustada pelo Modelo de GAB.....	74
Figura. 4.11. Isoterma de adsorção da polpa liofilizada e curva de ajuste pelo modelo de GAB	75
Figura 4.12. Isoterma da polpa liofilizada do camu-camu a curva de ajuste pelo Modelo de OSWIN.....	76
Figura 4.13. Termograma do camu-camu (92,05% de umidade, BU).....	77

Figura 4.14. Termograma do camu-camu (9,9% de umidade, BU).....	78
Figura 4.15 Micrografia da polpa liofilizada sem encapsulante, ampliado 400 vezes.....	79
Figura 4.16 Micrografia da polpa liofilizada sem encapsulante (ampliação de 979 vezes).....	79
Figura 4.17 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada.....	80
Figura 4.18 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada, ampliada 800 vezes.....	81
Figura 4.19 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada com 15% de goma arábica em forma aglomerada (ampliada 2500 vezes).....	81

ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 2.1. Características diferenciais entre as espécies <i>Myrciaria dúbia</i> e <i>Myrciaria Sp</i>	4
Tabela 2.2. Caracterização do suco integral do camu-camu (DIB TAXI, 2001).....	10
Tabela 2.3. Tabela 2.3. Composição Química no suco de camu-camu de acordo ao grau de maturação (g/kg de suco de fruta) (ZAPATA E DUFOUR, 1993).....	11
Tabela 2.4. Temperatura de Colapso de alguns alimentos típicos (IBARZ e BARBOSA-CANOVAS, 1991).....	28
Tabela 2.5. Tabela 2.5. Métodos para a medida de transição vítrea (SCHENZ, 1995).....	28
Tabela 3.1. Tabela 3.1. Atividades de águas das soluções saturadas utilizadas (SÁ-FIGUEIREDO-SERENO, 1999).....	43
Tabela 4.1. Diâmetro médio da fruta.....	46
Tabela 4.2. Atributos da casca dos frutos do camu-camu.....	47
Tabela 4.3. Umidade (BU) da fruta <i>in natura</i> , madura de vez.....	47
Tabela 4.4. Conteúdo de ácido ascórbico da polpa de camu-camu.....	49
Tabela 4.5. Ácido ascórbico na casca conforme grau de maturação.....	49
Tabela 4.6. Tabela 4.6. Conteúdo de ácido ascórbico da polpa de frutos armazenados por 3 dias a temperatura ambiente.....	50
Tabela 4.7. Conteúdo do ácido ascórbico, após 30 dias de congelamento.....	51
Tabela 4.8. Acidez Total e pH da polpa do camu-camu.....	52
Tabela 4.9. Características químicas da casca de acordo ao grau de maturação.....	53
Tabela 4.10. °Brix da fruta do camu-camu.....	53
Tabela 4.11. Características da polpa de camu-camu liofilizada.....	57
Tabela 4.12. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a* e b*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 11,3% de umidade relativa, a 23°C.....	60

Tabela 4.13. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a* e b*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 43,8% de umidade relativa, a 23°C.....	60
Tabela 4.14. Tabela 4.14. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a* e b*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 75,3% de umidade relativa, a 23°C.....	61
Tabela 4.15. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a* e b* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 11,3% de UR (T= 23°C).....	63
Tabela 4.16. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a* e b* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 43,8% de UR (T= 23°C).....	64
Tabela 4.17. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a* e b* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 75,3% de UR (T= 23°C).....	64
Tabela 4.18. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a* e b* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 11,3% de UR (T= 35°C).....	66
Tabela 4.19. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a* e b* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 43,8% de UR (T= 35°C).....	66
Tabela 4.20. Variação do conteúdo de ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada com 11,3% de UR (T = 23°C).....	68
Tabela 4.21. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenamento com 43,8% de UR (T = 23°C).....	69
Tabela 4.22. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada com 75,3% de UR (T = 23°C).....	69
Tabela 4.23. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenamento em 11,3% de UR (T = 35°C).....	71
Tabela 4.24. Tabela 4.24. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada em 43,8% de UR (T = 35°C).....	72
Tabela 4.25 Perdas em ácido ascórbico: 90 dias de armazenamento.....	72

Tabela 4.26. Parâmetros de ajuste da Equação GAB para a casca de camu-camu.....	74
Tabela 4.27. Parâmetros estimados das equações ajustadas, coeficiente de determinação (R^2) para a polpa de camu-camu liofilizado.....	75
Tabela 4.28. Medição da temperatura de transição vítrea na polpa pura após descongelamento.....	77
Tabela 4.29. Características físicas da polpa liofilizada do camu-camu.....	82

NOMENCLATURA

a_w	atividade de água,	--
C_{GAB} e K_{GAB}	Constantes de GAB	--
D	difusividade	m ² /s
L	espessura	m
P	Pressão de vapor de água no alimento	--
Pó	Pressão de vapor de água pura nas mesmas condições de temperatura e Pressão	--
t	tempo	s
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio	--
X	umidade do sólido no tempo	g/g b.s
Xe	umidade de equilíbrio do sólido com o ar de secagem	g/g b.s
Xm	umidade na monocamada molecular (GAB)	g água/g sólido seco
Xo	umidade inicial	g b.s

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

A Amazônia é um ecossistema de influência globalizada, que abriga extenso número de plantas nativas, muitas delas ainda desconhecidas em termos comerciais, e que possuem, em geral, extraordinárias características quanto ao sabor, cor, aroma, nutrientes e princípios farmacológicos. Muitos destes vegetais têm importância regional apenas e são aproveitados só a nível local, sendo praticamente desconhecidos fora da região.

Dentro dessa imensa biodiversidade de flora encontra-se o camu-camu, uma fruta nativa especialmente apreciada nos mercados internacionais pelo alto conteúdo de ácido ascórbico de sua polpa. O camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K (Mc Vaugh)) é um arbusto originário da bacia Amazônica que cresce de forma natural nos rios e lagos de águas escuras formando grandes bosques às margens das lagoas.

A produção natural no Brasil estende-se desde a região central do estado de Pará, até a região pré-Amazônica tocantiniana. Em São Paulo, ela está começando a ser comercializada, sendo cultivada na região de Bebedouro e no Vale da Ribeira. O camu-camu é mais conhecido pelos nativos do Peru do que do Brasil e lá a maior produção natural concentra-se na região de Jenaro Herrera .

O grande interesse que a fruta despertou deve-se a seu elevado teor de ácido ascórbico, que é maior que o da acerola e 60 vezes maior que o da laranja. Os mercados mundiais, como Japão e Europa, mantém importações da polpa do camu-camu.

O Peru, desde 1996, exporta camu-camu em forma de polpa congelada mas em quantidades que não cobrem ainda a demanda dos mercados

internacionais. A empresa cervejeira BACKUS investiga a fruta desde 1978, e a partir de 1997 iniciou seu desenvolvimento agrícola e sua exportação na forma de polpa congelada.

Com o camu-camu está ocorrendo o mesmo que em outras épocas sucedeu com a acerola, isto é, um *boom* que poderia alavancar a economia das pequenas propriedades na Amazônia.

O Instituto Nacional de Pesquisa Agrária (INPA/CPCA) e o Instituto Agrônomo de São Paulo têm programação visando incentivar seu cultivo.

Em 1991, ANDRADE pesquisou aspectos agrônômicos do cultivo do camu-camu em terreno não-alagado, obtendo resultados equivalentes ao camu-camu silvestre, em termos nutricionais e tecnológicos.

A Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP vem realizando pesquisas que buscam alternativas para o processo de conservação por congelamento, como o encapsulamento de pó (DIB TAXI, 2001) e a separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu-camu (RODRIGUES, 2002).

A presente pesquisa visa levantar mais subsídios científicos visando a conservação de camu-camu em pó, tanto a polpa (pelo conteúdo de ácido ascórbico) como a casca (como fonte de pigmentos vermelhos, e também de vitamina C).

A polpa foi desidratada por liofilização, uma vez que, sem aditivos (espessantes não-higroscópicos como maltodextrinas) não era operacional secar em *spray-dryer*. A casca foi desidratada em secador de bandejas, com ar aquecido.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O CAMU-CAMU

2.1.1. Descrição botânica

O camu-camu é um dos frutos nativos de várzeas da Amazônia, pertencente à família das Myrtaceas, gênero *Myrciaria*. Este gênero não é muito conhecido, e pouco tem-se estudado sobre a taxonomia do camu-camu. Mc Vaugh (1958, 1963) foi o primeiro a classificar o camu-camu como *Myrciaria dubia* (H.B.K) Mc Vaugh e como *Myrciaria Paraensis* Berg, tendo-se preferido adotar a primeira denominação (RUIZ, 1969).

Existem dois tipos de camu-camu: o arbustivo e o arbóreo. O arbustivo é o mais difundido na região Amazônica, tem geralmente até 4m de altura podendo chegar a 8m, cresce nas margens de rios e lagos de águas escuras e pode permanecer coberto pela água por até cinco meses ao ano. O arbóreo geralmente é encontrado nos pantanais de águas pretas e zonas com má drenagem (zonas inundáveis e não-inundáveis).

Segundo VILLACHICA (1997), a espécie arbórea (*Myrciaria Sp*) apresenta conteúdo de vitamina C inferior ao da *Myrciaria dubia*, além de outras características como cor do fruto mais intensa (roxo-marrom) e tamanho maior dos frutos (acima de 23g) como pode-se observar na Tabela 2.1

Tabela 2.1. Características diferenciais entre as espécies *Myrciaria dúbia* e *Myrciaria Sp.* (VILLACHICA, 1997).

CARACTERÍSTICAS	<i>Myrciaria dúbia</i>	<i>Myrciaria Sp.</i>
Porte da planta	Arbusto	Arvore
Época de colheita	Dezembro – Março	Março – Maio
Cor do fruto	Vermelho intenso-púrpura	Púrpura a marrom
Peso do fruto	10 – 20g	23 – 40g
Casca do fruto	Apergaminhada	Semi-lenhosa
Cor da semente	Amarelada	Rosa
Sementes por fruto	1- 4	1 – 2
Tamanho do fruto	Pequeno	Grande
Conteúdo de ácid. Ascórb.	Alto	Médio
Altura	Até 8 m	Até 13 m

2.1.2. Origem e distribuição geográfica

O camu-camu cresce em forma natural às margens de rios e lagos das Amazônias brasileira e peruana, mas a distribuição natural em maior concentração encontra-se na Amazônia Peruana. A produção natural no Brasil estende-se desde a região central do Estado de Pará (nos rios Tocantins e Trombetas), no Estado de Amazonas (Manacapurá e nos rios Javari, Madeira e Negro), no Estado de Rondônia (Araquimes e Ji-Paraná, nos rios Maçangana e Urupê, respectivamente), em Roraima (nas margens de lagoas naturais junto ao rio Cauamê) e no Maranhão (na região Pré-Amazônica Tocantiniana) (FIEAM, 2001), e também na bacia superior do Rio Orinoco (VILLACHICA, 1997; CHAVEZ, 1993, citado por DIB TAXI, 2001).

No Perú, sua cultura estende-se ao longo dos rios Ucayali e Amazonas, com seus afluentes que vão desde Pucallpa (rio Ucayali), Pevas (rio Amazonas)

encontrando-se em maior concentração em Jenaro Herrera – lago Supay (rio Ucayali) e Nanay (alto Amazonas) (MENDOZA *et al.*, 1989).

2.1.3. Morfologia , floração e frutificação

2.1.3.1. Morfologia

O camu-camu arbustivo pode alcançar até 8m de altura, aproximadamente, e o arbóreo até 13m. O fruto é globoso, de superfície lisa e coloração brilhante róseo a vermelho-escuro e até púrpura-negro ao madurar. Com 2 a 4cm de diâmetro, contém de 1 a 4 sementes por fruto, sendo mais comum 2 ou 3 sementes (Figura 2.1). O peso de cada fruto está ao redor de 8,4g (RUIZ, 1994).

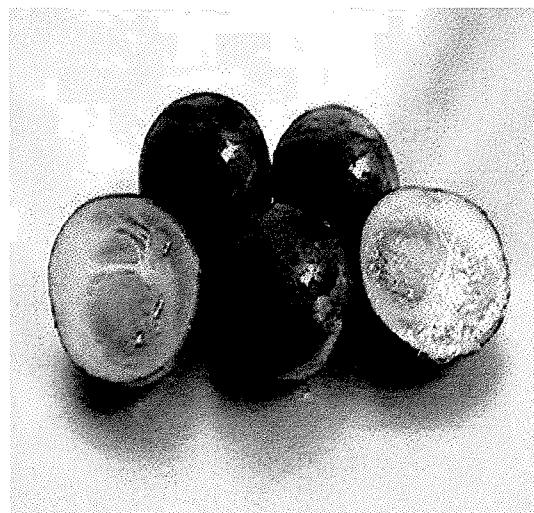


Figura 2.1. Frutos do camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K (Mc Vaugh)

2.1.3.2. Floração

A floração inicia-se geralmente quando a planta alcança um diâmetro basal de 2cm, e começa pelas ramas superiores, ocorrendo em vários ciclos durante o ano (não-sincronizados). As flores individuais do camu-camu são hermafroditas (VILLACHICA, 1997).

A floração natural acontece quando o caudal dos rios diminui, deixando os troncos e folhas expostas à luz do sol. A floração ocorre nos meses de setembro – outubro e março – abril.

2.1.3.3. Frutificação

Em plantações efetuadas em zonas com boa drenagem, longe da influência das inundações, a frutificação ocorre nos meses de dezembro–fevereiro e maio–julho, dependendo da localização geográfica da planta (VILLACHICA, 1997).

Para frutos cultivados em terra firme na Amazônia, o estágio de maturação ideal para a colheita, por apresentar um adequado balanço dos constituintes de interesse nutricional, organoléptico e tecnológico, foi de 104 a 113 dias após a florescência (antese) (ANDRADE, 1991). Devido a falta de sincronia na frutificação do camu-camu, ANDRADE (1991) sugere a coloração do fruto como forma mais viável de predizer o ponto ideal de colheita.

2.1.4. Aspectos Ecológicos

2.1.4.1 Clima e solo

A *Myrciaria* é uma planta que prefere temperaturas entre 20 e 30°C, em regiões com precipitações anuais entre 1500 e 3000mm e umidade relativa do ar de 78 a 82%. Ela cresce principalmente em solos aluviais de textura argilo-silicosa, com pH entre 5,0 e 6,5. Em terra firme adapta-se a solos pobres e ácidos, com pH entre 4 e 4,5.

A precipitação pluvial nas zonas onde encontra-se o camu-camu nativo é de 2500 a 3000 mm/ano. Em condições cultivadas, foram observados bons desenvolvimentos das plantas em zonas com chuvas entre 1700 a 3500 mm/ano.

2.1.4.2 Ciclo vegetativo

O camu-camu é uma planta perene e sua produção se inicia no terceiro ou quarto ano após o plantio definitivo. O ponto alto da safra ocorre nos meses de

O camu-camu é uma planta perene e sua produção se inicia no terceiro ou quarto ano após o plantio definitivo. O ponto alto da safra ocorre nos meses de janeiro – fevereiro, com a colheita estendendo-se de dezembro a março, e uma pequena safra nos meses de julho a setembro. No estado silvestre o camu-camu tem apenas um período de safra, que vai de dezembro a março.

A radiação solar parece ser um fator importante para a produção dos frutos, embora as intensidades observadas normalmente na Amazônia não sejam limitantes para o desenvolvimento desta espécie.

2.1.5. Camu-camu no Estado de São Paulo

O camu-camu começou a ser plantado no estado de São Paulo, desde aproximadamente 8 anos atrás, em forma experimental, pela Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de São Paulo. O grande estímulo para seu plantio é o alto conteúdo de vitamina C que a fruta contém e seu alto valor de exportação. São Paulo parece ser o único estado brasileiro que está demonstrando sensibilidade para o grande potencial de consumo da fruta. Seu cultivo ainda está em caráter experimental na região de Bebedouro, decorrente de 2 matrizes pertencentes à Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo (SILVA, 2000).

No vale do Ribeira o cultivo já alcançou o estágio semi-comercial, destacando-se uma plantação de 4000 pés em estado de produção e outra plantação recente de 3000 pés, de Satori Sassaki, no km 447,5 da Rodoviária Regis Bittencourt, em Registro. Outras regiões, como Biguá e Iguape, também cultivam o camu-camu (SAES, 2000). A colheita do fruto ocorre duas vezes ao ano: em abril/maio e em setembro/outubro.

2.1.6. Usos

Os frutos do camu-camu são não-climatéricos e quando colhido em estado verde, não conseguem alcançar sua maturidade total, como acontece com cítricos, por exemplo.

Ele é um fruto decíduo, isto é, seus pigmentos estão na casca, e portanto a coloração avermelhada do suco obtido depende da forma como o fruto é manipulado no despulpamento.

O camu-camu, devido a sua elevada acidez, é pouco consumido em sua forma natural. Na Amazônia é utilizado no preparo de refrescos ou sucos, sorvetes, picolés, geléias, doces, licores ou como ingrediente para conferir sabor a tortas e sobremesas (ANDRADE, 1991).

O camu-camu também é utilizado como ingrediente em cosméticos. O mercado oferece extratos contendo camu-camu como parte da composição química de xampus e condicionadores, para vitalizar os cabelos.

A comercialização do camu-camu é incipiente e apenas a polpa tem sido aproveitada. Ela é processada e transportada em forma de polpa congelada, porque a fruta, quando muito madura, não é resistente em seu estado natural, podendo fermentar rapidamente. O Japão e países da Comunidade Européia são os mercados mais interessados na aquisição do camu-camu, sendo o Perú o principal exportador.

Recentemente foi iniciada a produção de cápsulas de ácido ascórbico natural contendo extratos do camu-camu desidratado, que contém 50% de vitamina C, agregado a outro produto natural para torná-lo mais atrativo.

2.1.7 Composição química

Existem várias pesquisas que se preocuparam em determinar a composição química do camu-camu; e os resultados apresentam inexplicáveis discrepâncias em valores de vitamina C, inexplicáveis, mesmo considerando as diferentes fontes da fruta.

Dados provenientes de levantamentos feitos no Peru e na Amazônia apresentaram teores de ácido ascórbico superiores a 2000mg/100g de polpa, chegando acima de 3000mg/100g de polpa, enquanto que determinações realizadas no estado de São Paulo indicam teores inferiores a 2000mg/100g polpa, chegando a situações abaixo de 1000mg/100g polpa. Essa diferença pode

ser o resultado de diferentes metodologias usadas na determinação ou, mais provavelmente, dependem do tempo e dos cuidados pós-colheita, até o momento de análise.

Em um trabalho efetuado por ARAGÃO *et al.* (1996), comparou-se o conteúdo de ácido ascórbico do camu-camu com o da acerola. Encontraram 1100mg de ácido ascórbico/100g de fruta integral, enquanto que na acerola o conteúdo foi de 1040mg de ácido ascórbico/100g de fruta. Nas polpas foram encontrados 1570mg/100g no camu-camu e 1890mg/100g na acerola. Os frutos para este estudo eram provenientes do INPA de Manaus.

Segundo o INPA/CPCA (2000), o mais alto conteúdo de ácido ascórbico encontrado no camu-camu foi de 2700 mg/100g de polpa, sendo portanto um valor excepcional se comparado com a acerola (1677mg/100g de polpa).

ANDRADE (1991) determinou a variação do conteúdo em ácido ascórbico durante o amadurecimento do fruto de camu-camu. O resultado está na Figura 2.2, e indica uma variação de 2490mg/100g a 3133mg/100g de polpa, passando por um mínimo de 1990mg/100g de polpa em torno de 71 dias após a florescência.

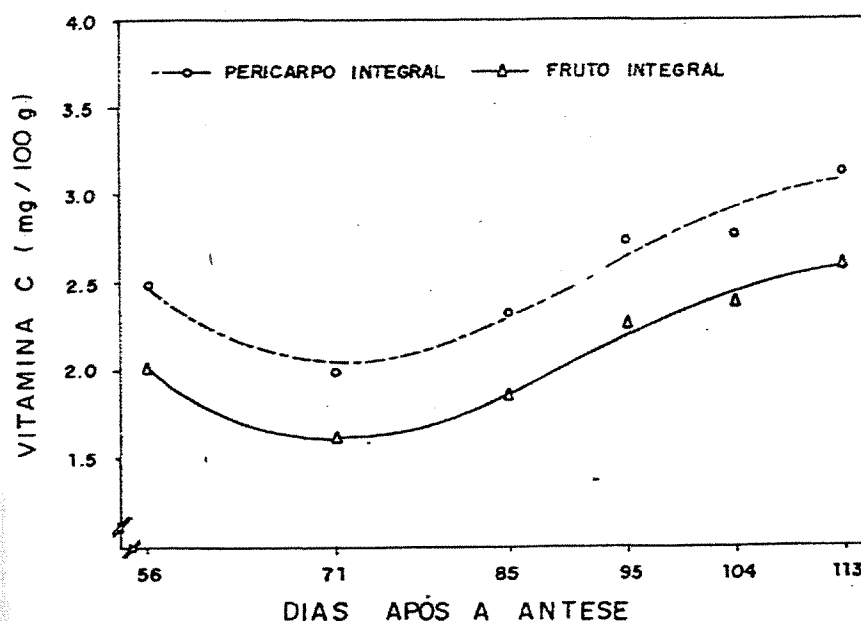


Figura 2.2. Variação do conteúdo de ácido ascórbico durante o amadurecimento do camu-camu (de ANDRADE, 1991).

Um estudo mais detalhado sobre a composição química do camu-camu em três estágios de maturação foi feito por ZAPATA e DUFOUR (1993). O fruto era originário de Iquitos-Perú e os resultados são apresentados na Tabela 2.3. Os valores encontrados são extremadamente baixos, pois ANDRADE (1991) relata trabalhos peruanos que indicam um conteúdo de ácido ascórbico que varia de 1800mg/100g e 2880mg/100g de fruta.

Em outro estudo recente sobre a microencapsulação de suco de camu-camu com bio-polímeros, realizado na Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP por DIB TAXI (2001) obteve-se um conteúdo de ácido ascórbico do fruto inteiro de 1789mg/100g, enquanto que o suco obtido por uma despolpadeira de escovas apresentou um valor de 1395mg de ácido ascórbico/100g de polpa suco de 1430g de ácido ascórbico/100g de polpa. A composição química obtida para esse suco está apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Caracterização do suco integral do camu-camu (DIB TAXI, 2001)

PARÂMETRO	VALOR OBTIDO
pH	3.05±0.50
Sólidos solúveis (°Brix)	5.5±0.1
Sólidos Totais (%)	8.7±0.3
Umidade (%)	91.3±0.2
Teor de polpa (%)	40.81±0.2
Ácido ascórbico (mg/ 100g)	1432.2±0.3
Acidez total (g ac. cítrico/100ml)	1.98±0.03
Atividade de água	0.993±0.01
Açúcares redutores (%)	0.58±0.01
Açúcares totais (%)	0.81±0.01

Tabela 2.3. Composição química no suco de camu-camu de acordo ao grau de maturação (g/kg de suco de fruta) (ZAPATA E DUFOUR, 1993).

COMPONENTES	ESTÁDIO DE MATURAÇÃO		
	VERDE	SEMI MADURO	MADURO
Ácido ascórbico	8.45	9.39	9.39
Ácido deidroascórbico	0.19	0.25	0.31
Glicose	2.24	3.61	8.16
Frutose	3.70	5.07	9.51
Ácido cítrico	29.82	22.93	19.81
Ácido isocítrico	0.13	0.12	0.15
Ácido málico	2.80	4.88	5.98
Acidez (Ac. Cítrico)	35.5	30.7	30.8
pH	2.44	2.53	2.56
Densid. Relat. 20/20°C	1.026	1.025	1.030
°Brix	5.6	5.5	6.8
Sólidos totais	69.8	67.7	81.0
Razão acidez/açúcares	1.6	1.8	2.2
Nitrogênio total	0.568	0.624	0.735
Amino-ácidos (mg/kg)			
Serina	299	371	637
Valina	99	168	316
Leucina	90	132	289
Glutamato	88	100	119
4-Aminobutanol	71	93	108
Prolina	43	53	82
Fenilalanina	17	22	43
Treonina	20	28	36
Alanina	17	28	34

2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico é um componente universal de células de frutos e vegetais. Os vegetais sintetizam o ácido L-ascórbico utilizando a glicose como precursor. O conteúdo varia com as espécies vegetais, cultivares, tratos culturais, intensidade luminosa e estágio de maturação.

Quimicamente, o ácido L-ascórbico (vitamina C) é uma substância cristalina, de sabor ácido, de cor branca a levemente amarela, que não possui cheiro característico. É solúvel em água, e tem ponto de fusão de 192°C. É um poderoso agente antioxidante, e, na medicina, é conhecido como anti-escorbútico e por aumentar a resistência à infecções.

O ácido ascórbico funciona como uma coenzima, sendo essencial à dieta humana. Adultos requerem 60mg por dia de vitamina C.

O ácido ascórbico é um antioxidante e portanto, aumenta a estabilidade de vida de prateleira de produtos alimentícios. Aldeídos, cetonas e ésteres são suscetíveis à oxidação, e os ingredientes contendo estes componentes perdem suas características de sabor durante o armazenamento. Quando o ácido ascórbico é adicionado a uma bebida, ele é oxidado preferencialmente e perdido, mantendo desse modo os outros componentes de sabor (PHILLIPS e WOORDROOF, 1974).

A síntese de ácido ascórbico depende da disponibilidade de hexosas (glicose, sobretudo) e conseqüentemente da atividade fotossintética. Portanto a insolação solar torna-se um fator importante na produção de vitamina C pela célula. Isso foi provado em tomates, laranjas e acerolas (Nakazone *et al.* 1966, citado por ANDRADE, 1991).

Em acerolas observou-se que o máximo conteúdo de ácido ascórbico ocorria com o fruto verde, tendo 70% do tamanho do maduro (Dal Campillo e Asenjo, 1957, citado por ANDRADE, 1991).

Em frutos, enzimas como a ácido ascórbico oxidase, fenolase, citocromo oxidase e peroxidase são responsáveis pelo desaparecimento de ácido ascórbico. Nos frutos intactos estes sistemas enzimáticos são controlados, tornando-se

ativos com a desorganização celular resultante de danos mecânicos, ataque de doenças ou senescência (MAPSON, 1970).

O ácido ascórbico é usado na indústria de alimentos para as seguintes finalidades, entre outras aplicações.

- Estabilizar alimentos e bebidas (como antioxidante)
- Aumentar ou padronizar o teor de vitamina C dos alimentos e bebidas
- Melhorar as farinhas para panificação
- Melhorar e acelerar o processo de cura das carnes e produtos cárneos.

As frutas cítricas gozam de um falso conceito de serem uma importante fonte de vitamina C ou ácido ascórbico. Outras frutas e vegetais têm mais vitamina C, mas nenhuma é atrativa em cor, gosto ou é tão popular, como os cítricos, e por isso elas têm sido muito estudadas.

A maior parte do ácido ascórbico de frutas cítricas está contida na casca sendo que o suco contém 25% do total de vitamina C presente. Os níveis de ácido ascórbico são muito variáveis nos cítricos, e tendem a decrescer durante a safra. (VARSEL, 1980).

Segundo VILLOTA e HAWKES (1992), quantidades consideráveis de ácido ascórbico são perdidas durante o processamento e armazenamento de produtos alimentícios. Na verdade, o ácido ascórbico é facilmente destruído pelo calor e oxidação. Outros fatores que influenciam a degradação das vitaminas são, atividade de água (ou conteúdo de umidade), pH, e traços de metais, especialmente cobre e ferro.

Durante a secagem de alimentos há degradação de vitamina C. Temperaturas mais elevadas são prejudiciais à manutenção da vitamina C, mas como a secagem é mais rápida, poderá haver uma compensação devido ao tempo mais curto de exposição necessário para obter a mesma umidade final. Isso ficou demonstrado em um trabalho sobre preservação da vitamina C em kiwi (UDDIN *et al*, 2000). Os autores observaram perdas de 14% de vitamina C em frutos desidratados a 60°C (5 horas de secagem), e de 24% na secagem a 50°C (6,7 horas de secagem).

2.3 PIGMENTOS

A coloração é um dos parâmetros mais utilizados para indicar o grau de maturação dos frutos. Com poucas exceções, durante o amadurecimento ocorre a degradação da clorofila (cor verde) associada à síntese e/ou revelação de pigmentos na faixa do amarelo a vermelho.

Estes pigmentos localizam-se nos vacúolos, nos quais o pH varia entre 3,70 – 4,1 e 4,40 – 4,50. Várias classes de substâncias podem colaborar para a coloração das flores, frutos e folhas dos vegetais. Nas flores os principais agentes responsáveis pela coloração são os flavonóides. Estes compostos são subdivididos em dois grupos de substâncias, cada qual apresentando colorações características, as antocianinas e os carotenóides.

Os flavonóides absorvem radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta (UV) e do visível e dessa maneira apresentam papel de defesa das plantas frente à radiação UV da luz solar. Além disso, eles podem representar uma barreira química de defesa contra microorganismos (bactérias, fungos e vírus), insetos e outros animais herbívoros.

Mas os flavonóides atuam também nos relacionamentos harmônicos entre plantas e insetos, atraindo e orientando esses animais até o néctar, contribuindo enormemente para a polinização. Esses compostos também desempenham um importante papel na saúde humana. Como eles estão presentes em todas as plantas, acabam fazendo parte da dieta.

Os flavonóides têm ação antioxidante, minimizando a peroxidação lipídica e o efeito dos radicais livres. Atribui-se às oxidações dos ácidos graxos poliinsaturados (como o ácido linoleico, presente em quantidades relativamente altas no óleo de soja) uma forte influência no estímulo ao desenvolvimento de doenças de grande importância na atualidade, como a arterioesclerose, as enfermidades coronárias e determinados tipos de câncer. Os flavonóides acham-se presentes também em quantidades relativamente altas no vinho tinto. Os flavonóides são quimicamente classificados de acordo com a presença ou não de um anel central, de uma dupla ligação no anel e de um grupo hidroxila a ele ligado.

Os carotenóides compreendem uma família de compostos naturais, dos quais mais de 600 variantes estruturais estão reportados e caracterizados, a partir de bactérias, algas, fungos e plantas superiores. Os carotenóides tem pouca participação na pigmentação da casca do camu-camu (ANDRADE, 1991).

As antocianinas estão incluídas no grupo de pigmentos de ocorrência natural, responsáveis pela coloração azul, vermelha, violeta e púrpura de muitas espécies do reino vegetal. São substâncias fenólicas, glicosídeos de antocianidinas e polihidróxi derivados de íon favilium. As antocianidinas são substâncias polihidroxiladas, aparentemente ausentes nos tecidos de plantas. As diferenças entre as várias antocianinas estão no número de grupos hidroxílicos, no grau de metilação destes grupos, na natureza e no número de açúcares ligados à molécula e na posição dessas ligações, bem como na natureza e no número de ácidos alifáticos e/ou aromáticos ligados ao açúcar na molécula de antocianina.

A cor vermelha da casca do camu-camu é devido a grande concentração de antocianinas. A estabilidade das antocianinas representa um problema para a indústria de alimentos, uma vez que elas interagem com ácido ascórbico, metais, açúcares, oxigênio, luz temperatura e enzimas, produzindo polímeros e a degradação de produtos. (FRANCIS, 1992, BOBBIO e BOBBIO, 1992a).

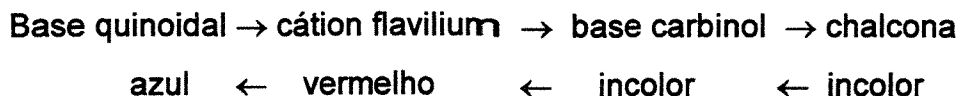
Somente 20 antocianidinas são conhecidas, porém seis são importantes na área de alimentos: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina (FENEMA, 1985).

A cor avermelhada da acerola é causada pelo pigmento do grupo das antocianinas conhecido como malvidina 5-G (SANTINI e HUYKE, 1956). Não se encontrou, na literatura, identificação da antocianina principal do camu-camu.

O efeito da temperatura sobre a estabilidade de antocianinas em sistemas-modelo e em alimentos tem sido estudado por vários pesquisadores. É consenso que as antocianinas são rapidamente destruídas pelo calor durante o processamento e estocagem dos alimentos (MARKAKIS, 1982).

Brouillard (1982) e Timberlake (1980), citado por MARKAKIS (1982), observaram que as reações de equilíbrio entre as estruturas antociânicas são

endotérmicas da esquerda à direita e que um aumento da temperatura irá favorecer a ruptura do anel e formação da chalcona:



Com o aquecimento, o equilíbrio é deslocado em direção à chalcona. Entretanto, uma reversão para o cátion flavilium pode acontecer, embora ela seja relativamente lenta. De acordo com Brouillard (1982), citado por MARKAKIS (1982) são necessárias 12 horas para a forma chalcona de 3,5-diglicosídeos e 6 horas para a forma chalcona de 3-glicosídeos atingirem o equilíbrio com a correspondente forma flavilium a 25°C. A forma flavilium vermelho é geralmente tomada como medida de concentração total de antocianina em análises quantitativas.

Não existem estudos sobre as antocianinas do camu-camu, mas o efeito do processamento sobre a cor da acerola pode servir de guia. A primeira indicação de que a mudança de coloração que acontece quando o suco de acerola é aquecido pudesse ser atribuída à decomposição de antocianinas foi dada por SANCHEZ-NIEVA (1955). Este autor verificou que, quando o suco de acerola era aquecido por cerca de 45 segundos à temperatura de 88°C, a cor mudava de vermelho-brilhante para vermelho-laranja ou amarelo. Quando aquecido por mais tempo, a mudança de cor foi mais pronunciada.

A interação entre antocianinas e ácido ascórbico resulta na degradação dos dois compostos. Como foi mostrado num experimento com suco de arando (*cramberry*) contendo cerca de 9mg de antocianina/100g de suco e 18mg de ácido ascórbico/100g de suco, aproximadamente 80% das antocianinas foi perdida em seis meses à temperatura ambiente. O mecanismo dessa reação envolve um intermediário, peróxido de hidrogênio, produto de degradação do ácido ascórbico. Acredita-se que o peróxido formado promova a oxidação do núcleo flavilium, levando à formação de substâncias incolores (STARR e FRANCIS, 1968).

Existe um outro mecanismo capaz de descolorir antocianinas através do ácido ascórbico. Jurd (1972), citado por MARKAKIS (1982), sugeriu uma reação de condensação entre o ácido ascórbico e a antocianina. Os produtos desta

condensação são instáveis e se degradam em compostos incolores. O ácido deidroascórbico também é capaz de descolorir, mas a uma taxa bem mais baixa que o ácido ascórbico (Meschter (1953), citado por MARKAKIS (1982)).

SONDHEIMER e KERTESZ (1953) realizaram um estudo com antocianinas em morangos e verificaram que o nível de degradação de antocianinas diminuía em condições em que se reduzia o nível de oxidação do ácido ascórbico, como redução do oxigênio e adição de tio-uréia (agente quelante de íons Cu, que são catalisadores da reação de oxidação do ácido ascórbico).

Daravingas *et al.* (1965), citado por STRINGHETA (1991), afirmaram que o oxigênio pode causar degradação das antocianinas através de oxidação indireta, oxidando constituintes do meio capazes de reagir com os pigmentos, produzindo compostos de decomposição escuros ou compostos despigmentados. O efeito do oxigênio é maior quando associado a outros fatores, como luz e ácido ascórbico, por exemplo.

ROCHA (1988) confirmou a importância do oxigênio como principal fator de degradação da antocianina do suco de acerola, seguido de outros, tais como: pH, temperatura, ácido ascórbico e enzimas.

2.4 CONSERVAÇÃO DA POLPA DE FRUTAS

Segundo a NTA-21 (Normas Técnicas Especiais Relativas a Alimentos e Bebidas do Estado de São Paulo) a polpa de frutas é um produto obtido pelo esmagamento, por processos adequados, das partes comestíveis das frutas carnosas.

Estes produtos têm grande aplicabilidade nas indústrias de conserva de frutas, que produzem a polpa na época de safra, armazenando-as e reprocessando como doce em massa, geléia, néctares, polpas concentradas e outros, em ocasiões mais propícias segundo a demanda do mercado consumidor. Ao mesmo tempo, pode ser também comercializado para outras indústrias, que utilizam a polpa da fruta como parte da formulação de produtos, como iogurtes, doces, biscoitos, refrescos.

Existem várias formas de conservação de polpa de frutas, como o enlatamento após tratamento térmico, congelamento, concentração e secagem, etc. Esta pesquisa deu especial consideração à secagem, por ser um processo que exige posteriormente condições mais simples de armazenamento.

A desidratação de frutas inteiras ou em pedaços tem como principal objetivo a sua conservação. O processo consiste em reduzir o teor de água até um determinado nível, no qual a concentração de açúcares, ácidos, sais e outros seja suficientemente alta para reduzir a atividade de água, impedindo o crescimento e a reprodução de microorganismos responsáveis pela deterioração do alimento. Em consequência da retirada da umidade, haverá redução do peso e volume, minimizando custo com embalagens, transporte e estocagem. Os secadores comumente utilizados são os de bandeja ou tipo túnel. O produto desidratado obtido sofre transformações irreversíveis durante o processo, e ao ser reconstituído em água, readquire apenas parcialmente os fatores de qualidade do alimento original.

A secagem de alimentos fluidos ou pastosos, como, por exemplo, polpas e sucos de frutas, extratos de café ou chá, tem os mesmos objetivos enumerados acima porém os equipamentos são mais específicos. Os mais utilizados são os secadores de rolos (o mais eficiente, energeticamente), o *spray-dryer* (adequado para grandes produções) e a liofilização (que melhor retém as características originais). O produto obtido fica na forma de flocos (rolos), partículas esféricas (*spray-dryer*) ou uma matriz porosa (liofilizada) e pode sofrer posterior tratamento, como uma aglomeração por exemplo.

Três métodos básicos de secagem são geralmente aplicados a vegetais e frutas: Secagem solar, secagem atmosférica, incluindo as de funcionamento estático (estufa, torre e secadores de prateleiras) e contínuo (túnel, leiteo fluidizado, tambores e microondas); e a desidratação sub-atmosférica (vácuo e liofilizadores). Recentemente, houve a inclusão de métodos com menor gasto de energia e de temperaturas mais baixas como a desidratação osmótica (MUJUMDAR, 1995). Uma breve descrição da liofilização será dada no Item 2.6.

2.5. SECAGEM

A secagem é o método mais antigo de preservação de alimentos que, primordialmente, fazia uso apenas de energia solar e da ação do vento. Com o passar dos anos, a diminuição da umidade dos produtos começou a ser feita com o uso de outras formas de energia, além da solar. No entanto, apenas na metade do século XX é que a desidratação deixou de ser apenas uma arte para ser vista em termos de tecnologia científica (HALL, 1979).

A secagem ou desidratação descreve o processo de remoção de água (ou de um solvente) de um material por evaporação, pela ação de um agente externo, normalmente o calor. Quando o calor necessário para esta evaporação é fornecido ao material, ocorre transferência simultânea de massa e calor, tanto internamente, como entre sua superfície externa e o ambiente que o envolve. No processo de secagem, faz-se necessário o fornecimento de certa quantidade de energia ao material e o consumo dependerá das características do próprio produto e dos teores iniciais e finais de umidade.

A secagem de frutas é uma forma de conservação praticada desde a antiguidade. A secagem visa a redução da atividade de água de um dado alimento, a qual está relacionada intimamente com a sua estabilidade física, química e microbiológica. O objetivo da secagem é a redução em volume e peso do produto, o que promove uma maior facilidade no transporte e armazenamento do produto alimentício.

2.5.1 Mecanismos e métodos de secagem

A secagem de produtos sólidos com ar quente é uma operação muito utilizada nas indústrias de alimentos e agrícolas. Uma vez que o produto é colocado em contato com o ar quente, ocorre uma transferência de calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles.

Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de massa para o ar, na forma de vapor de água.

A evolução da transferência simultânea de calor e massa no curso da operação faz com que o processo seja dividido em períodos, tendo-se proposto mecanismos para a secagem que modelam como se comporta a taxa de velocidade de secagem para a maioria dos alimentos principalmente os higroscópicos (MUJUMDAR, 1995). De uma forma simplificada, tem-se (Figura 2.3):

I. Período de acomodação: AB, quando o material tende à temperatura de bulbo úmido. A Taxa de secagem pode aumentar (produto inicialmente frio) ou diminuir (produto inicialmente quente).

II. Primeiro Período, BC, a velocidade ou taxa de secagem é constante. A evaporação ocorre a partir da superfície coberta por um pequeno filme de umidade. A temperatura do alimento se mantém próxima a T_{BU} .

III. Segundo Período, CD, começa quando a superfície de secagem deixa de estar saturada de água líquida e inicia o primeiro período de queda da velocidade de secagem. Essa etapa continua até que o filme superficial seja totalmente evaporado.

IV. Terceiro Período de secagem, DE, é marcado por uma nova queda na taxa de secagem. Agora essa taxa é resultado dos gradientes de concentração entre o interior e a superfície do alimento. Assim, a transferência de calor para a superfície e a condução de calor ao interior, definidos pela estrutura do alimento, são os determinantes da difusão líquida e portanto da taxa de secagem. Essa etapa termina quando o alimento atinge a umidade de equilíbrio.

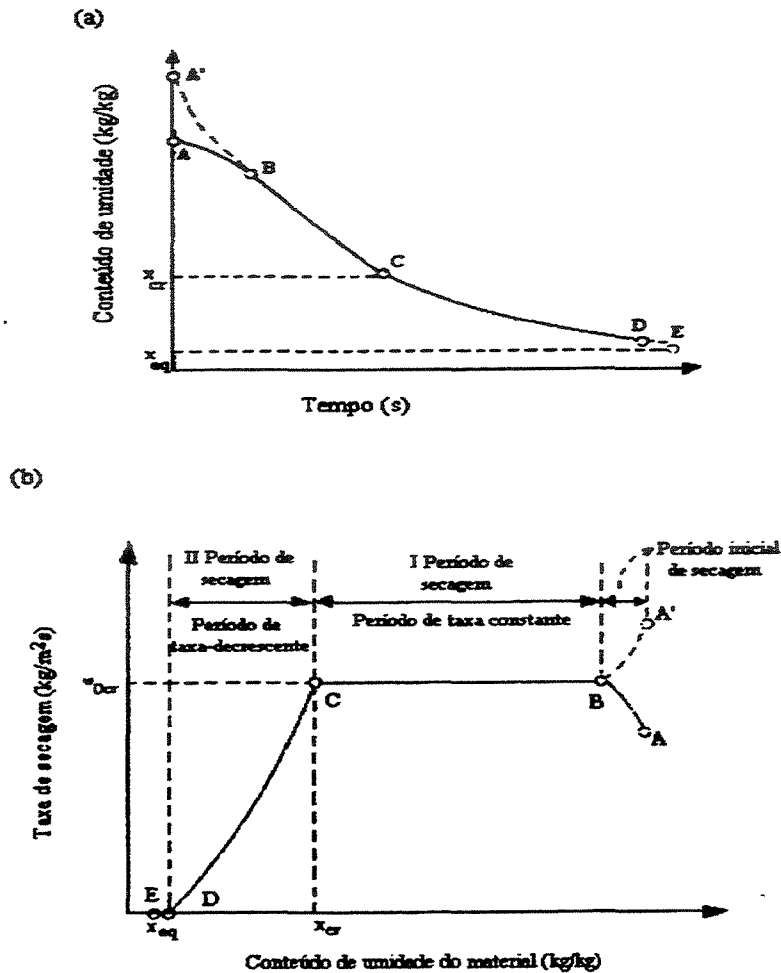


Figura 2.3. Curvas de secagem.

2.5.2 Modelagem da cinética de secagem

Para produtos com elevado teor de água inicial, como frutas e vegetais, os modelos de secagem, baseados na equação de difusão líquida, aparecem com bastante frequência, apresentando bons resultados. Os modelos mais simples consideram difusividade constante e desprezam o fenômeno de encolhimento, como no trabalho desenvolvido por LOMAURO, *et al.* (1985).

Alguns autores enfatizam a importância de se considerar o encolhimento do produto durante o processo de secagem, mesmo mantendo a hipótese de

difusividade constante (VAGENAS e MARINOS KOURIS, 1991; SUAREZ e VIOLLAZZ, 1991).

SERENO e MEDEIROS (1990) desenvolveram um modelo simplificado para secagem de alimentos. Esse modelo foi baseado nas difusividades térmicas e mássicas, levando em consideração o efeito de interação umidade-sólido nas superfícies de secagem e o encolhimento. Eles afirmam que o coeficiente de difusão diminui consideravelmente com a redução da difusão da umidade.

ZOGZAS *et al.* (1994) examinaram uma série de dados de secagem utilizando diferentes métodos de análises para estimar o coeficiente de difusividade. Modelos matemáticos detalhados e simplificados, incorporando a difusividade de umidade como principal parâmetro foram aplicados. Foi provado que existem diferenças significativas dos valores calculados da difusividade quando se usa diferentes modelos. Desta forma, a adoção de uma metodologia padronizada seria de grande importância na avaliação da difusividade efetiva. Foram aplicados quatro modelos alternativos aos dados de secagem de batata, cenoura e maçã. Ficou provada a influência da temperatura e o conteúdo de umidade no coeficiente de difusão sobre o último período de secagem, podendo-se assumir uma dependência da temperatura segundo a relação de Arrhenius. Os efeitos de transferência de massa externa e do encolhimento durante a secagem também foram analisados.

Os modelos matemáticos para secagem têm obtido grande progresso, ultimamente. Muitos modelos vão de complicadas equações acopladas de calor e massa a modelos empíricos expressando transferência de massa através de relação de natureza fenomenológica, que incorporam algum parâmetros do processo, como potência e vácuo. (OFOLI e KOMOLPRASERT, 1988).

O modelo mais simples para correlacionar a cinética de secagem é o exponencial dado por: (CRANK, 1975)

$$\frac{\bar{X} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = A \exp(-Kt) \quad (2.1)$$

A Equação (2.1) corresponde a solução analítica da 2^{da} Lei de Difusão de Fick, resolvida somente para o primeiro termo da série e válido para tempos de secagem longos. Esta equação é utilizada por muitos pesquisadores para a determinação do parâmetro de difusividade efetiva, De_f , a partir da curva de secagem.

A solução em série da equação de difusão aplicada, a uma placa plana, com D constante e sem contração de volume é:

$$\frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 D t}{L^2}\right] \quad (2.2)$$

Sendo:

X = umidade do sólido no tempo t (g/g b.s)

X_e = umidade de equilíbrio do sólido com o ar de secagem (g/g b.s)

X_o = umidade inicial (g/g b.s)

D = difusividade (m^2/s)

t = tempo (s)

L = espessura da placa, com secagem em ambos os lados (m)

2.6. LIOFILIZAÇÃO

A liofilização é um processo de desidratação de um material através da sublimação da parte congelada da mesma, a baixas temperaturas e sob vácuo.

A fim de conseguir congelar toda a água não-ligada, o produto é levado, geralmente, a temperaturas compreendidas entre -40 e -60°C , e a sublimação propriamente dita é realizada em torno de -30 a -40°C .

O custo operacional pode ser considerado um fator limitante na escolha do processo de liofilização. Para que a secagem seja completa são necessários pressões abaixo de 5,33 mbar (evaporação no estado congelado) além do alto consumo de energia para a refrigeração e para a obtenção do vácuo desejado,

ocasionando um longo tempo de secagem, o que promove o custo elevado do processo (LOBRAÑA e VILLARÁN, 1997)

Um sistema de liofilização é constituído basicamente de uma câmara de secagem ou de vácuo, condensador de vapor de água, sistema de vácuo e sistemas complementares tais como válvulas de vácuo e sistemas de refrigeração.

Inúmeras pesquisas demonstraram o notável poder de retenção de fatores nutricionais e organolépticos na liofilização de alimentos. O trabalho mais pertinente é o de LEME Jr *et al.* (1973) que liofilizaram a polpa de acerola, obtida em despulpador com malha de 2mm. Os autores constataram perdas da ordem de 5% para o ácido ascórbico e nenhuma de β -caroteno, durante a liofilização, que durou 18 horas.

Segundo LUCAS *et al.* (1997), a etapa do congelamento do material, correspondente à fase inicial da liofilização, tem grande importância para que se obtenha um produto de boa qualidade. Como a velocidade de congelamento é que define o tamanho e a distribuição dos cristais de gelo formado no produto, as outras etapas (sublimação e dessorção) são diretamente dependentes da primeira.

ALCAIDE *et al.* (1978) confirmaram que quanto mais lento o congelamento menor o tempo de liofilização, porém maior o teor de umidade residual. A formação de cristais de gelo maiores implica em poros maiores, o que facilita a saída de vapor formado na sublimação, e ao mesmo tempo a água retida por adsorção é menor por ser pequena a superfície específica do produto seco. Para reduzir os problemas da liofilização, geralmente são usadas formulações baseadas em estabilizadores, como açúcares, poliois, aminoácidos ou polímeros, sendo necessário as vezes, o uso de estabilizadores mistos. Em alguns casos também são adicionados agentes inertes para garantir uma melhor estética ao produto. A formulação final pode resultar em uma mistura complexa de substâncias macromoleculares e de sais tamponantes.

Um fator relevante na secagem por liofilização está diretamente relacionado com a pressão, que por sua vez depende da temperatura do

condensador. Em princípio, é desejável que a pressão total da câmara seja a maior possível, implicando em uma elevação da pressão parcial de vapor na fase de sublimação. Por outro lado, poderá chegar a uma condição em que o material receberá mais calor do que o necessário para a sublimação, ocorrendo a fusão de produtos. A partir daí a secagem será controlada pela evaporação e não pela liofilização, o que confere ao material uma perda de qualidade devido ao colapso da estrutura (ALCAIDE & LOBRAÑA, 1983).

2.6.1 Etapas da Liofilização

2.6.1.1 Secagem Primária

A secagem primária perdura enquanto ocorrer a sublimação. A interface onde ocorre a mudança de fase se retrai, deixando uma camada porosa, que normalmente é a principal resistência à transferência de calor e ao movimentos dos vapores formados.

Durante essa etapa, o vácuo na câmara mantém a temperatura de sublimação, e a temperatura do meio de aquecimento pode ser alta (acima de 120°C), mas controlada para evitar o colapso do material.

O momento crítico ocorre quando a frente de sublimação atinge o centro do sólido, e a última estrutura de gelo desaparece. Normalmente isto significa que 90% de água inicial do alimento já evaporou (CAEKENBERGHE, 1997).

2.6.1.2 Secagem secundária

Na secagem secundária elimina-se a umidade não-congelada até um nível adequado para a estabilidade do produto. É um processo de dessorção de umidade e o meio de aquecimento é mantido em torno de 40°C.

O conteúdo de umidade de equilíbrio no produto será dependente da temperatura do meio, da pressão parcial de vapor de água do meio e da interação química entre a composição da formulação e as moléculas de vapor de água. Para uma determinada formulação, o conteúdo de umidade final pode ser reduzido por um aumento na temperatura do meio (a uma pressão parcial constante do vapor

de água) ou uma redução na pressão parcial do vapor de água sobre a superfície do meio (a temperatura de produto constante)

2.6.1.3 Colapso

O principal cuidado que se deve ter na operação de um liofilizador é manter a estrutura porosa do alimento que está sendo desidratado. A temperatura do produto deve permanecer abaixo de um certo nível, que se denominou “temperatura de colapso”.

A compreensão do fenômeno do colapso durante a liofilização ficou bem fundamentada com a adequação para a Ciência de Alimentos dos conceitos de transição vítrea, já conhecidos na Ciência dos Materiais.

Para a indústria de alimentos, particularmente aquelas que utilizam processos de conservação por desidratação (secagem, atomização e liofilização) ou processos a baixas temperaturas (congelamento), o conhecimento da temperatura de transição vítrea e do mecanismo de transformação vítrea são de interesse primordial (GENIN e RENÉ, 1995).

Um entendimento básico das transições vítreas em sistemas alimentícios começa com o *diagrama de estado*. O diagrama de estado é assim chamado por que representa não somente um diagrama de fases de equilíbrio, mas uma combinação de estado de equilíbrio e eventos metaestáveis ou cinéticos (SCHENZ, 1995).

Um diagrama de estado representa estados nos quais um sistema pode existir como uma função da temperatura, concentração, tempo e pressão. Diagramas de estado simplificados mostram o estado físico de materiais alimentícios em função da concentração e da temperatura.

A temperatura de transição vítrea (T_g) não é um ponto nitidamente localizado, mas define o centro de uma região em torno de 20°C ou superior, na qual a transformação ocorre (Figura 2.4). Abaixo de T_g , um material está no estado vítreo que é caracterizado como um sólido rígido embora quebradiço, com uma viscosidade da ordem de 10^{12} Pa.s. Nos sistemas vítreos, a mobilidade ou difusão das moléculas é praticamente inexistente. Quando a temperatura aumenta

através e acima da temperatura de transição vítrea, o material vítreo torna-se mole o borrachudo e demonstra uma considerável diminuição da viscosidade e um aumento da mobilidade (Roos, 1995).

Quando a polpa de uma fruta é congelada, a solução remanescente não congelada segue a linha T_m , da Figura 2.4, e, devido a resistências à nucleação, ultrapassa o ponto eutético, e atinge, como solução, a concentração máxima possível, C_g' . A transição vítrea dessa solução é denominada T_g' .

Durante a liofilização, o colapso ocorre quando a matriz congelada na sua máxima concentração não pode suportar, por longo tempo, seu próprio peso, levando a mudanças estruturais. A Figura 2.4 apresenta alguns valores experimentais de Temperatura de Colapso, que tem intima correspondência com a T_g' . Portanto, o processo de sublimação deve ocorrer a uma temperatura inferior a T_g' sendo portanto necessário sua determinação (JENNINGS e DUAN, 1995).

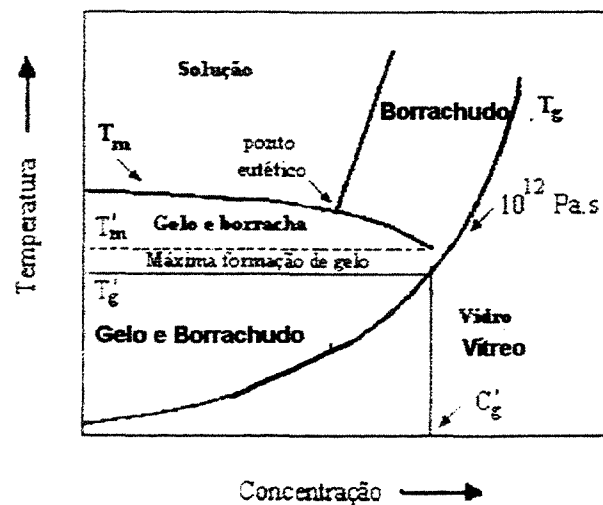


Figura 2.4. Diagrama do estado esquemático de um Alimento Típico (ROOS, 1995).

Tabela 2.4. Temperatura de Colapso de alguns alimentos típicos (IBARZ e BARBOSA-CANOVAS, 1991).

ALIMENTOS	TEMPERATURA DE COLAPSO (°C)
Extrato de café (25%)	-20
Suco de maçã (22%)	-41,5
Suco de uva (16%)	-46
Tomate	-41
Milho	-8 a -15
Batata	-12
Sorvete	-31 a -33
Queixo cheddar	-24
Peixe	-6 a -12
Carne de vaca	-12

Existem muitas técnicas experimentais que podem ser usadas para medir a T_g em sistemas alimentícios, e algumas destas estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Métodos para a medida de transição vítrea (SCHENZ, 1995).

Análises térmicas	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) Calorimetria diferencial de varredura modulada (MDSC)
Propriedades Mecânicas	Análises Termo-Mecânica (TMA) Análises Mecânica Dinâmica (DMA) Análises Termo-Mecânica Dinâmica (DMTA) Espectrofotômetro Reométrico Mecânica (RMS)
Espectrofotometria	Resonância Nuclear Magnética (NMR)

Os valores de T_g e T_g' de compostos amorfos e materiais alimentícios são geralmente determinados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Esta se tornou a mais amplamente usada de todas as técnicas de análises térmicas. Dados quantitativos do DSC incluem, além da temperatura de transição vítrea, as de cristalização, transição sólido-sólido, fusão, desidratação e desnaturação.

2.7. ISOTERMAS DE SORÇÃO

A umidade de equilíbrio higroscópico é relevante no estudo do processo de secagem por que especifica o conteúdo de umidade até o qual o material pode ser seco sob condições estabelecidas de secagem. Através de curvas de umidade de equilíbrio, chamadas isotermas de sorção, é possível encontrar a atividade de água no alimento, que, por sua vez, está associada à estabilidade do produto.

SPIESS e WOLF (1983) definem a umidade de equilíbrio como sendo o conteúdo de umidade do alimento quando a pressão de vapor de água em sua superfície se iguala a pressão parcial de vapor de água do ar, levando ao conceito de atividade de água, a_w .

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{\%URE}{100} \quad (2.3)$$

onde:

P = Pressão de vapor de água no alimento

P_o = Pressão de vapor de água pura nas mesmas condições de temperatura e pressão.

URE = Umidade Relativa de Equilíbrio

Para a determinação experimental de umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa constante e controlada. O método de controle de umidade relativa mais usado é o que utiliza compostos químicos, tais como soluções aquosas de ácido sulfúrico e soluções saturadas de sais.

2.7.1 Modelos de isotermas

A vantagem da utilização de modelos matemáticos na predição das isotermas reside no fato de que, com poucos pontos experimentais pode-se construir uma isoterma, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para a obtenção de pontos nas regiões de baixas e altas atividades.

Numerosos são os modelos com capacidade de prever uma isoterma, a maioria com equivalência entre si. Compilações dos modelos matemáticos mais utilizados na predição de isotermas são apresentados por DEL VALLE (1982). As equações de dois parâmetros são os mais utilizados por serem de fácil solução matemática, porém têm o inconveniente de não serem úteis para prever qualquer isoterma, em toda a faixa de atividade. As equações de três ou mais parâmetros fornecem, na maioria dos casos, resultados melhores, porém apresentam as desvantagens de serem de mais difícil solução matemática, necessitando algumas vezes, de programas computacionais complexos.

A seguir apresenta-se as duas isotermas que têm servido de modelo básico, pois foram desenvolvidas a partir de fundamentos físicos como a atração entre a água e o alimento (Equação BET e GAB) e duas equações empíricas, a de Henderson e a de Oswin.

2.7.1.1 EQUAÇÃO BET

O Modelo de BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) se baseia na suposição de que a água é adsorvida na forma de camadas. A primeira se fixa por adsorção sobre pontos uniformemente localizados enquanto que as camadas seguintes se fixam entre si mediante pontes de hidrogênio, sendo que o fator que limita o número de camadas adsorvidas é o diâmetro dos capilares. A equação BET, é escrita da seguinte forma:

$$X = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad (2.4)$$

Onde:

X_m = umidade na monocamada molecular (g água/g sólido seco)

C = Constante

Esta equação fornece uma isoterma sigmoidal, similar a observada experimentalmente em materiais biológicos (Tipo III). Segundo LABUZA (1968) a isoterma BET apresenta ajuste satisfatório somente para dados de sorção com a_w entre 0,1 a 0,5.

2.7.1.2 EQUAÇÃO DE GAB

GUGGHEIM (1968), ANDERSON (1946) e DE BOER (1953), estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tripamétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. (VAN DER BERG e BRUIN, 1981).

A equação de GAB é escrita como :

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)} \quad (2.5)$$

Onde:

C_{GAB} e K_{GAB} são constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, em um do sítio de sorção. Quando $K_{GAB} = 1$, a equação GAB fica reduzida a equação BET.

Uma detalhada pesquisa na literatura (VAN DER BERG e BRUIN, 1981) indicou que a equação mais eficiente para a predição das isotermas de sorção era a equação GAB. Ela é um modelo relativamente simples com um pequeno número de parâmetros que têm significado físico, e pode ser aplicada numa grande faixa de atividade de água.

2.7.1.3 EQUAÇÃO DE HENDERSON

A Equação de Henderson é uma das equações mais conhecidas e usadas para previsão de umidade de equilíbrio em grãos. HENDERSON (1952), através

da equação de adsorção de Gibbs, estabeleceu a seguinte equação para as isotermas de materiais biológicos.

$$1 - UR = \exp \left[-a \cdot T_{abs} \cdot (X^b) \right] \quad (2.6)$$

Esta equação pode ser linearizada na forma de:

$$\ln(-\ln(1 - a_w)) = \ln(a) + \ln(T_{abs}) + b \cdot \ln(X) \quad (2.7)$$

Onde: a e b = parâmetros de ajuste que dependem da temperatura e da natureza do produto.

2.7.1.4 EQUAÇÃO DE OSWIN

A equação de OSWIN (1946) é uma equação de dois parâmetros representada como:

$$X = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b \quad (2.8)$$

Onde:

a,b são constantes de ajuste.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Matéria-prima

Foram utilizados frutos de arbustos plantados no pomar do fruticultor SATORI SASSAKI.(Rod. Regis Bittencourt, km 447,5 em Registro-SP). Os frutos foram colhidos no estado maduro e maduro de vez, e imediatamente mergulhados em banho de gelo. Os frutos foram transportados até Campinas, sob refrigeração.

Foram selecionados frutos inteiros, sadios, com uma maturidade uniforme, cor avermelhada, e de textura firme, descartando-se frutos esmagados e aqueles que apresentaram injurias, ou infestação por larvas.

3.1.2 Sais inorgânicos

Foram utilizados os sais abaixo descritos, todos de grau PA, fornecidos pela MERCK S.A.

- Cloreto de lítio (LiCl)
- Cloreto de magnésio ($\text{Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Cloreto de potássio (KCl)
- Cloreto de sódio (NaCl)
- Cloreto de bário (BaCl_2)
- Nitrato de magnésio ($\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Carbonato de potássio (K_2CO_3)
- Acetato de potássio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$)

3.1.3 Materiais e equipamentos

- Secador de leito fixo, construído e instalado na Planta Piloto do DTF/FEA.
- Anemômetro de fio quente (Velocicheck –TSI Incorporated, Modelo 8330)
- Indicador de temperatura ROBERTSHAW – Modelo T4WM
- Estufa de secagem e esterilização Marca FANEM Modelo 502A
- Balança Analítica OHAUS (*analytical plus*), com precisão de 0,0001g.
- Dessecadores com sílica.
- Multiprocessador Walita Mega Máster Pro RI 3173 400W.
- Extrator de escovas (MARCA BERTUZZI, Modelo MILANO)
- Tanque de aço inoxidável com capacidade de 30L.
- Liofilizador (MARCA EDWARDS SUPER MODULYO)
- Vidraria comum de laboratório
- Facas de aço inoxidável
- Tábua de plástico (para a retirada da casca e da polpa)
- Colheres de aço inox para remover a polpa da casca.
- Travessas de alumínio
- Travessas de plástico.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Preparo da matéria-prima

Os frutos, após seleção, foram lavados com água clorada (1,0% de hipoclorito de sódio) e foram acondicionados em travessas de plástico para a pesagem. Conforme a parte do fruto a ser considerada na pesquisa, o camu-camu recebia dois tipos de tratamentos: o armazenamento da casca desidratada, seguiu-se o processamento descrito na Secção 3.2.2; para pesquisa com a polpa, adotou-se o procedimento da Seção 3.2.3.

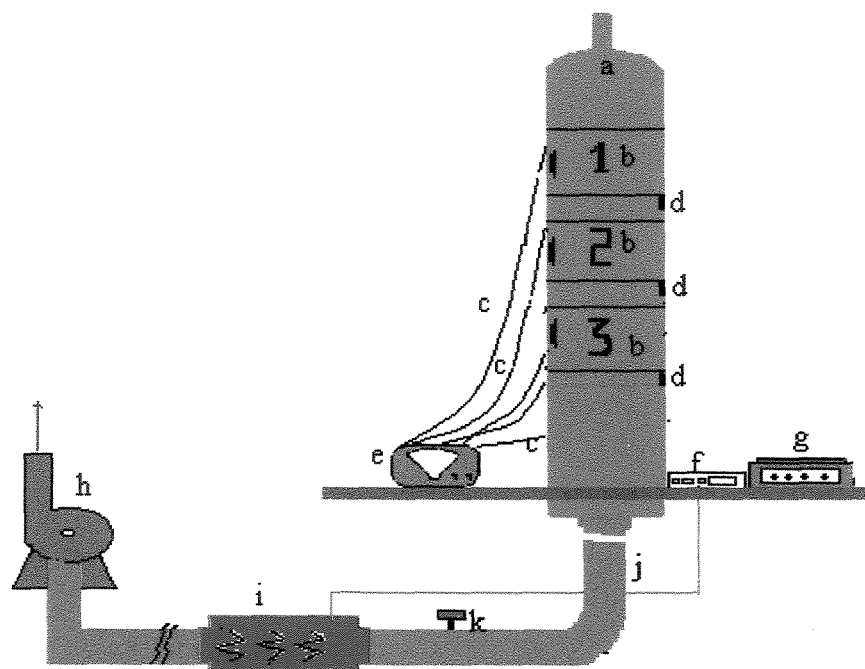
3.2.2. Processamento para a obtenção da casca desidratada

3.2.2.1 Cortes

A fruta do camu-camu foi seccionada manualmente ao meio para a retirada da polpa e das sementes, usando facas e colheres de aço inoxidável. As cascas foram lavadas em água corrente e friccionadas levemente, para desprender a polpa aderida, e em seguida enxugadas em papel absorvente.

3.2.2.2 Secagem

Para a secagem da casca, utilizou-se um secador de bandejas, com insuflamento ascendente de ar aquecido eletricamente, ver Figura 3.1 (ROMERO *et al.* 1998). As bandejas, com diâmetro de 18cm, foram feitas de tela de aço inoxidável, com abertura de malha 5x3mm, e eram sustentadas por anéis internos fixos no corpo do secador que garantiam a passagem de ar exclusivamente através do leito. Durante a secagem, a leitura da temperatura do ar (50°C) foi realizada usando um indicador digital de temperatura ROBERTSHAW, modelo T4WM, ao qual foi conectado um termopar tipo T. A velocidade do ar (2m/s) foi medida por um anemômetro de fio quente (Velocicheck– TSI Incorporated, Modelo 8330). Para o monitoramento da cinética de secagem, as bandejas eram retiradas do secador, pesadas em balança semi-analítica, e devolvidas ao secador em uma operação que levava cerca de 6 segundos. Cada bandeja continha aproximadamente 250g de casca, dispostas de uma forma aleatória sobre a tela.



a, saída do ar; b, bandejas; c, termopares; d, acesso para medidas de vazão de ar; e, indicador digital de temperatura; f, variador manual de tensão elétrica; g, balança digital; h, soprador (7,5cv); i, sistema de aquecimento de ar; j, conduto de ar; k, válvulas de controle, d, fluxo de ar.

Figura 3.1 Esquema do secador de bandejas.

3.2.2.3 Armazenamento

A casca desidratada foi armazenada em vidros herméticos (vidros de conserva de 1,5L) ao abrigo da luz, a uma temperatura de $23 (\pm 1)^{\circ}\text{C}$. Os recipientes continham em seu fundo soluções super-saturadas de sais, que mantinham o ambiente em uma atmosfera de 11,3%, 43,8% e 75,3% de Umidade Relativa. As amostras foram colocadas em triplicata em pesa-filtros de vidro, sem as tampas, contendo cada um aproximadamente 1 a 2g de casca.

3.2.3. Processamento para a obtenção da polpa desidratada

O processo de extração da polpa foi feito na Planta Piloto de Processamento de Frutas da Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP; seguindo-se o fluxograma apresentado na Figura 3.2.

3.2.3.1 Branqueamento

O branqueamento foi realizado em tacho aberto de aço inoxidável, contendo água em ebulição (98,5°C) aquecida por bicos de gás. Uma cesta de aço inoxidável contendo aproximadamente 3kg de frutos era imersa na água por um período de 2 minutos. Com a carga das frutas a água resfriava-se até cerca de 95°C, tornando a aquecer até 98,5°C.

3.2.3.2 Resfriamento

O resfriamento dos frutos branqueados foi realizado, imediatamente após o branqueamento, por imersão da cesta contendo o camu-camu em um banho de gelo, até atingir a temperatura próxima ao ambiente.

3.2.3.3 Despolpamento

Para o despolpamento seguiu-se as recomendações de DIB TAXI (2001). Ele foi efetuado em extrator ou despolpadeira de escovas da Marca BERTUZZI Modelo MILANO, dotado de peneira com diâmetro equivalente de 0,8mm de abertura de malha e capacidade para processar aproximadamente 25kg de fruto/h (por corrida). A alimentação dos frutos foi feita manualmente.

3.2.3.4 Acondicionamento da polpa/congelamento

A polpa do camu-camu foi embalada em sacos de polietileno fechados com seladora da Marca LORENZETTI, contendo aproximadamente 2kg cada um, e imediatamente armazenados em câmara frigorífica a temperatura de -10°C (Laboratório de Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP) e ao abrigo da luz.

Uma amostra da polpa foi separada e homogeneizada com 15% em peso de goma arábica, usando bateadeira orbital. Esse produto, liofilizado, foi usado apenas em microscopia (Item 3.2.5.4).

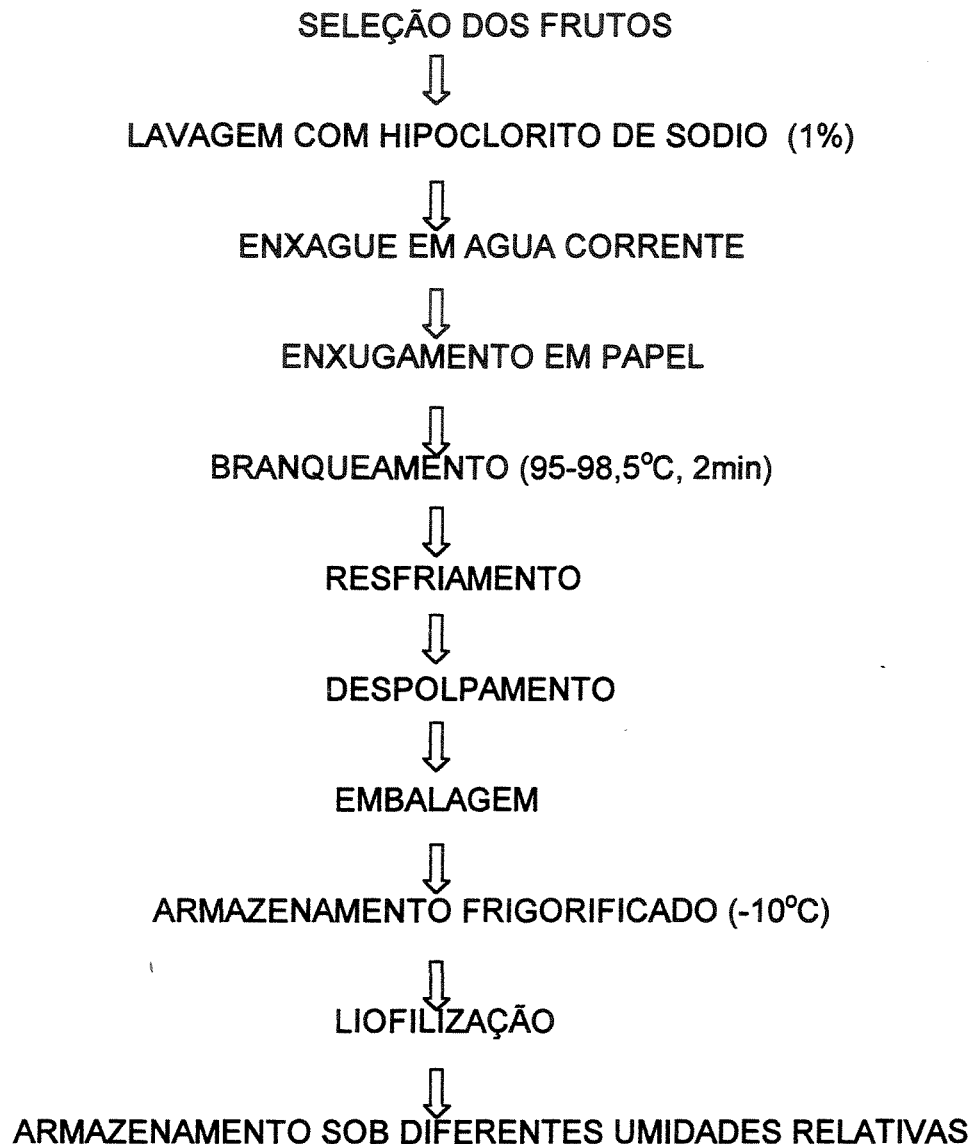


Figura 3.2 Fluxograma para a obtenção de polpa liofilizada.

3.2.4 Liofilização

3.2.4.1 Preparo para a liofilização

A polpa congelada e armazenada a -10°C em câmara frigorífica foi retirada dos sacos de polietileno e acondicionada em travessas redondas de aço inoxidável formando uma camada de 1 a 3 mm de espessura e em seguida congelada a -40°C por um período de 4 horas, em uma câmara frigorífica mantida a -40°C (Marca FRIGOSTRELLA).

3.2.4.2 Liofilização

O material congelado a temperatura de -40°C foi colocado sobre as bandejas do liofilizador. A liofilização foi realizada em Liofilizador tipo Armário (Marca EDWARDS SUPER MODULYO), à temperatura -60°C e pressão de 10^{-1}mbar , contendo 5 travessas redondas de aço inoxidável em cada ensaio.

Foram necessárias 48 horas de operação para obter um produto com um teor de umidade aceitável para armazenamento.

3.2.5. Análises físicas

3.2.5.1 Diâmetro médio dos frutos

O diâmetro dos frutos foi medido por meio de paquímetro Marca Mitutoyo, com precisão de 0,05mm.

3.2.5.2 Tamanho de partícula

A determinação de tamanho das partículas da polpa liofilizada foi feita pelo uso de imagens congeladas obtidas no microscópio de varredura de alto vácuo (SEM *scanning eletron microscopy*) modelo LEO 440i, Inglaterra.

3.2.5.3 Volume dos poros, Porosidade

A análise de área superficial e volume total de poros do produto foi feita no aparelho: Gemini 2375 BET, da Micromeritics USA, baseado na penetração de mercúrio.

3.2.5.4 Micrografias

Micrografias foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração do Departamento de Processos Químicos (DPQ-FEQ-UNICAMP), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Foram realizadas micrografias da polpa liofilizada pura assim como da polpa liofilizada microemcapsulada com goma arábica, utilizando um microscópio de varredura de alto vácuo (*SEM scanning eletron microscopy*) modelo LEO 440i, Inglaterra.

3.2.5.5 Medição da temperatura de transição vítrea

A determinação da Temperatura de Transição Vítrea da polpa congelada, contendo 92,05 % de umidade e da polpa liofilizada com 9,9% de umidade, foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo em Pirassununga (USP-ZFEA). Utilizou-se um DSC, TA Instrumental, Modelo V2.5H.

Para a medição da Temperatura de Transição Vítrea utilizou-se cápsulas de alumínio, uma delas contendo a amostra e outra vazia (branco), pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g.

A faixa da temperatura para análises foi de -80°C a 25°C e taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.5.6 Determinação da cor

A cor foi determinada com espectrofotômetro Colorquest Hunterlab, com reflectância especular incluída, determinando-se os valores de L (Luminosidade), a^* (intensidade de vermelho) e b^* (intensidade do amarelo), por reflexão das amostras, usando Iluminante C e sistema de leitura CIElab.

As amostras da casca desidratada foram colocadas em uma cubeta de 15mm de espessura e a cor lida diretamente. A cor da polpa fresca após despulpamento, da polpa após liofilização e durante armazenamento foi medida. Devido a quantidades limitadas de polpa desidratada, a cor não foi medida diretamente do pó, mas sim do produto reconstituído. Uma grama de polpa foi reconstituída em 50mL de água destilada e a leitura feita por reflexão.

Esta medição foi realizada no Laboratório do Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP.

3.2.6. Análises químicas

3.2.6.1 Ácido ascórbico

A determinação do ácido ascórbico foi realizada na polpa, na casca e na semente, por volumetria de oxi-redução, titulando-se as amostras com solução 2,6-diclorofenol indofenol - sódico, segundo o Método de No 43.056 da A.O.A.C. (1984) modificado por BENASSI (1990), que substituiu o ácido metafosfórico por ácido oxálico.

3.2.6.2 Acidez total titulável.

A acidez total foi determinada segundo o método da AOAC (1984). Os resultados são expressos em percentagem de ácido cítrico. Para a medição da acidez na casca liquefez-se 1g de casca até ter uma massa quase homogênea que, em seguida, foi diluída em 100mL de água destilada. Para a polpa separou-se 10mL de polpa pura que foi diluída em 100mL de água destilada.

3.2.6.3 °Brix

A porcentagem de sólidos solúveis foi determinada diretamente por leitura em refratômetro de precisão ABBE, marca ATAGO, modelo 3T, com correção de temperatura.

3.2.6.4 pH.

O potenciômetro foi calibrado inicialmente através de soluções tampão padrões de pH 4,01 e 7,00. Para a medição do pH da casca esmagou-se aproximadamente 10g da casca, que foi diluída em 10mL de água destilada, e fez-se a leitura em pHmetro digital WTW, modelo pH320, utilizando-se eletrodo combinado de vidro.

Para a medição do pH da polpa pesou-se 10g de amostra, e fez-se a leitura direta no pHmetro.

3.2.6.5 Determinação da umidade

A determinação do teor da umidade do produto foi feita por gravimetria em estufa (Marca FANEM, Modelo 502A), a temperatura de 55°C durante vários dias até atingir o peso constante. As amostras em triplicata eram colocadas em pesa-filtros.

3.2.7. Determinação das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção, tanto da casca como da polpa, foram determinadas por meio do método gravimétrico estático (com registro descontínuo da mudança de peso), utilizando-se soluções saturadas de 8 sais em água destilada, que forneceram uma faixa de umidade relativa ou atividade de água de 0,113 a 0,903 conforme a Tabela 3.1. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente 23(±1)°C.

As amostras em triplicata foram colocadas em pesa-filtros (10mL) contendo aproximadamente 1g de material cada um. Os pesa-filtros foram colocados em pequenos potes de plástico com fechamento hermético, contendo em seu interior as soluções de sais super saturadas (30mL de soluções saturada)

As amostras foram pesadas em intervalos regulares de tempo de 10 dias na balança analítica até obter o peso constante.

Tabela 3.1. Atividades de águas das soluções saturadas utilizadas (SÁ-FIGUEIREDO-SERENO, 1999).

Sal	$a_w (25^\circ)$
LiCl	0,113
C ₂ H ₃ KO ₂	0,226
MgCl ₂ 6H ₂ O	0,332
K ₂ CO ₃	0,438
MgNO ₃ 6H ₂ O	0,529
NaCl	0,753
KCl	0,843
BaCl ₂	0,903

Os valores experimentais obtidos foram ajustados pelas isotermas já apresentados no CAPÍTULO 2.

3.2.8. Ensaio de armazenamento

Os ensaios de armazenamento foram realizados com a polpa liofilizada e com a casca desidratada com ar aquecido.

Os ensaios a temperatura ambiente foram realizados em uma sala com ar condicionado que mantinha o ambiente a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. O produto colocado em recipientes confeccionados com 3 camadas de papel-alumínio, era mantido em vidros herméticos ao abrigo da luz por um tempo de seis meses. Esses recipientes continham no seu fundo soluções de sais super-saturados que mantinham o sub-ambiente em uma atmosfera com 11,3% , 43,8% e 75,3% de umidade relativas,.

As amostras eram retiradas a cada 30 dias para o monitoramento, sendo no caso da polpa, medidos a cor e o conteúdo de ácido ascórbico, e para a casca, devido a menor quantidade, media-se somente a cor.

Após a medida da cor da casca, as amostras eram retornadas ao recipiente de armazenamento. Para a medida da cor da polpa retirava-se 1g de polpa e reconstituía-se com 50 mL de água destilada.

Os ensaios acelerados foram realizados a 35°C e com ambientes a duas umidades relativas: 11,3% e 43,8%. Os potes de vidro eram mantidos em uma estufa para bacteriologia, armazenados por 90 dias.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados e discutidos a seguir, referem-se à safra de maio de 2001, (testes preliminares em setembro de 2000).

O estudo conduziu a conclusões definidas quanto ao efeito da umidade e da temperatura na estabilidade durante o armazenamento. A programação dos trabalhos da tese contemplava uma repetição desses ensaios, considerando condições de armazenamento mais abrangentes, sobretudo o efeito do oxigênio sobre a manutenção da vitamina C e de aditivos estabilizadores, como maltodextrinas. Infelizmente, entretanto, a safra subsequente (outubro de 2001) teve de ser descartada, devido a uma intensa infestação de larvas da mosca da fruta. Segundo o produtor, esse problema foi contornado pelo uso de defensivos, mas, pela limitação de tempo, a safra de 2002 não pode ser utilizada nessa pesquisa.

O Apêndice A apresenta alguns resultados obtidos com camu-camu proveniente de uma plantação em Mirandópolis, SP.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA DA FRUTA DO CAMU-CAMU

4.1.1 Características físicas

4.1.1.1 DIÂMETRO MÉDIO DA FRUTA

O tamanho dos frutos de camu-camu apresentou uma grande variação, e, com a finalidade de um referencial para futuros trabalhos, foi feita uma classificação grosseira em três faixas de tamanhos distintos. O diâmetro de cerca de 15 frutos de cada classe foi medido com paquímetro, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1 Observa-se que a maioria dos frutos

cultivados no Vale da Ribeira tem diâmetro variando entre 1 a 2cm, ligeiramente inferior aos valores encontrados no camu-camu produzido na Amazônia. As pesquisas realizadas nesta tese utilizaram frutas com diâmetros superiores a 10mm.

Tabela 4.1. Diâmetro médio da fruta

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO MEDIO (mm)	% DO TOTAL (EM PESO)
Frutos pequenos (até 10mm)	7.46	10
Frutos medianos (de 10 a 20mm)	14.45	75
Frutos grandes (acima de 20mm)	24,56	15

4.1.1.2 COR E APARÊNCIA

A cor da casca tem sido usada como indicativo preliminar do estágio de maturação do fruto, que, por sua vez, também está relacionado com a consistência da polpa e a hidrólise de pectinas da parede celular. Neste estudo deu-se preferência aos frutos vermelho-púrpura intenso, pois os mesmos mostraram uma maior resistência ao transporte, manejo e armazenamento. Em alguns estudos, diferenciou-se a matéria-prima quanto ao grau de maturação: verde, maduro de vez e maduro, com características físicas definidas na Tabela 4.2. Na mesma tabela faz-se uma comparação qualitativa, com os padrões (fotografias) publicados em Andrade (1991), da fruta colhida a diferentes tempos após a florescência.

Neste estudo comprovou-se que os frutos com casca de cor vermelho-claro púrpura apresentam boa resistência mecânica para o transporte e processamento assim como para sua comercialização *in natura*. A casca dos frutos classificados como maduros rompia-se com facilidade.

Tabela 4.2. Atributos da casca dos frutos do camu-camu

GRAU DE MATURAÇÃO	COR DA CASCA	CONSISTÊNCIA	TEMPO APÓS FLORESCÊNCIA
Verde	Verde avermelhado	Rígida	<<51 dias *
Maduro de vez	Vermelho-claro púrpura	Firme	85 - 104 dias*
Maduro	Roxo intenso	Frágil	113 dias *

* Comparado com fotografias de ANDRADE (1991).

4.2 Umidade

O teor de umidade da fruta inteira *in natura* (polpa, casca e sementes) foi determinado conforme descrito no Item 3.2.6.5. A média dos resultados é apresentada na Tabela 4.3, que também inclui determinações de umidade da polpa e da casca feitas separadamente.

Tabela 4.3. Umidade (BU) da fruta *in natura*, madura de vez

FRUTA INTEIRA (%, BU)	POLPA (%, BU)	CASCA LAVADA (%, BU)
82,77±1,01	92,05±0,06	87,59±1,03

O valor médio encontrado para a fruta inteira é ligeiramente inferior a dados da literatura, pois VILLACHICA (1997) trabalhou com camu-camu com um teor de umidade de 85,25%. Essa diferença pode ser explicada pelas variações nos cultivares, nas regiões e épocas de cultivo da fruta. Segundo informação do produtor, o camu-camu utilizado na presente pesquisa teve um desenvolvimento final em condições climáticas muito secas. O valor encontrado para a umidade da polpa por DIB TAXI (2001), que trabalhou com camu-camu proveniente do Pará,

foi de $91,3 \pm 0,2$. Não foram encontrados dados para a umidade da casca, na literatura.

4.3 Qualificação química da fruta do camu-camu

4.3.1 CONTEÚDO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

4.3.1.1 FRUTOS *IN NATURA* RECÉM-COLHIDOS

O teor de ácido ascórbico encontrado na polpa das amostras de camu-camu de frutos maduros e maduros de vez foi de $1490 \pm 3,2$ mg/100g polpa. Esse valor é uma média de 8 amostras. Conforme registrado na Revisão Bibliográfica, os valores encontrados na literatura variam, desde 850mg/100 até 3100mg/100g.

Este valor é muito próximo do encontrado por DIB TAXI (2001), que usou a mesma metodologia de análise no suco integral do camu-camu proveniente do Pará (1432,2mg/100g polpa). O fruto foi transportado na forma congelada, de Belém à Campinas.

Os frutos recém-colhidos, maduros de vez, apresentaram valores de ácido ascórbico, em média, ligeiramente superiores aos maduros, mas a diferença não foi significativa.

O conteúdo de vitamina C de camu-camu cultivado em Mirandópolis (ver Apêndice A) foi 2072mg/100g de polpa. Esses resultados confirmam que o camu-camu, cultivado em São Paulo, apresenta um expressivo conteúdo de ácido ascórbico, equivalente ao fruto da Amazônia, mas será necessário uma avaliação comparativa mais específica devido à dispersão dos valores encontrados na literatura.

Considerando que a umidade média encontrada para a polpa foi de 92,05% (BU), calculou-se o conteúdo de ácido ascórbico por grama de massa seca, e o valor está lançado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Conteúdo de ácido ascórbico da polpa de camu-camu.

Ácido ascórbico por 100g de polpa integral	1490mg
Ácido ascórbico por grama de massa seca de polpa	187,4mg

Esse valor de 187,4mg/g de massa seca, foi usado como referência, no monitoramento da manutenção do ácido ascórbico durante o processamento e armazenamento, pois pode-se assumir que o teor de sólido permanece constante no processamento do suco.

O conteúdo de ácido ascórbico na casca do camu-camu variou muito, conforme o grau de maturação e está apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Ácido ascórbico na casca conforme grau de maturação

GRAU DE MATURAÇÃO	ÁCIDO ASCÓRBICO (mg/100g casca)
Maduro de vez	1356±98,95
Maduro	903±58,65

O teor de ácido ascórbico na casca é surpreendentemente alto e essa constatação, aparentemente, ainda não recebeu a devida consideração de pesquisadores, embora já tenha sido determinada (ANDRADE, 1991).

Valores consideráveis de ácido ascórbico na casca de outros frutos tem sido encontrados. Hulme (1971), por exemplo, citado por BOTELHO (1998), encontrou na casca de abacaxi um teor de ácido ascórbico de 64,70mg/100g, e um teor menor para o cilindro central (58,34mg/100g). Segundo Hulme, este aumento de ácido ascórbico na casca é justificado pela maior exposição da mesma aos raios solares, favorecendo a fotossíntese, que gera os açúcares que

se transformaram em vitamina C. O mesmo acontece com os cítricos, conforme discutido na Revisão Bibliográfica.

4.3.1.2 FRUTOS MANTIDOS 3 DIAS SEM REFRIGERAÇÃO

A fim de avaliar a influência de um possível período de comercialização sobre a manutenção de vitamina C de frutos mantidos sem um adequado controle de condições de armazenamento, procedeu-se à análise da polpa de frutos de camu-camu mantidos a temperatura ambiente (23-25°C). O resultado de três avaliações está na Tabela 4.6, e indica considerável perda de vitamina C, sobretudo para o fruto maduro.

Tabela 4.6. Conteúdo de ácido ascórbico da polpa de frutos armazenados por 3 dias a temperatura ambiente.

GRAU DE MATURAÇÃO	VITAMINA C (mg/100g de polpa)
Maduro de vez	990,2±14,5
Maduro	546,5±14,1

A redução no conteúdo de ácido ascórbico é surpreendente, e deve ser atribuída à degeneração do tecido celular, sobretudo à supressão da fotossíntese (ANDRADE, 1991). Essa variação pode explicar alguns dos resultados encontrados na literatura (Item 2.1.7).

4.3.1.3 FRUTOS CONGELADOS ARMAZENADOS A -10°C

Os frutos inteiros de camu-camu, de um grau de maturação maduro de vez, armazenados em sacos de polietileno, foram mantidos em *freezer* doméstico (-10°C) por 30 dias.

Os resultados das análises de ácido ascórbico estão apresentados na Tabela 4.7, e, apesar da dispersão dos valores, indicam uma excelente manutenção do nível de vitamina C.

Tabela 4.7. Conteúdo do ácido ascórbico, após 30 dias de congelamento.

CARACTERÍSTICA	TEOR DE ÁCIDO ASCÓRB. (mg/100g)
Polpa	1473±81,3
Casca	907±41,1
Semente	272±21,4

4.3.1.4 POLPA DA FRUTA, APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Os frutos, antes do despulpamento, sofreram um tratamento térmico que consistiu em uma imersão por 2 minutos em água fervente (95-98,5°C), para inativação das enzimas.

O conteúdo de ácido ascórbico da polpa após esse tratamento foi de 802,8±7,4mg/100g de polpa, e na casca 826,0±18,5mg/100g de casca. Essa redução no conteúdo de vitamina C é excepcionalmente alta, e será necessário reavaliá-la, sob condições mais controladas de temperatura/tempo de tratamento térmico. Em um ensaio usando camu-camu cultivado em Mirandópolis, obteve-se uma redução de 12% no tratamento térmico.

4.3.2 ACIDEZ TOTAL E pH

Na Tabela 4.8. são apresentados os valores de acidez total e pH da polpa de camu-camu em dois estádios de maturação, sob diferentes condições de armazenamento.

O baixo pH apresentado pelo camu-camu é uma característica desejável na delimitação do tempo e do tipo de tratamento térmico durante o processamento industrial. Valores baixos de pH protegem os tratos de atuação de microorganismos patogênicos e, também, da maior atividade de polifenoloxidase responsável pelo escurecimento enzimático em frutos (Jackrix, 1982; citado por ANDRADE, 1991).

Tabela 4.8. Acidez Total e pH da polpa do camu-camu

CARACTERÍSTICAS	ACIDEZ TOTAL		pH	
	Maduro de vez	Maduro	Maduro de vez	Maduro
Frutos recém-colhidos	2,73±0,035	3,02±0,00	2,09±0,00	3,09±0,00
Frutos armazenados (3 dias a 23-25°C)	3,28±0,03	3,13±0,02	2,72±0,00	2,74±0,00

A alta acidez da *Myrciaria in natura* faz que o consumo seja limitado. A acidez é uma característica desejável no processamento de sucos de frutas, onde o sabor acentuado permite um fator de diluição e por conseguinte um maior rendimento.

A baixa relação Brix/acidez de 2,04 influencia significativamente o grau de doçura do camu-camu, limitando assim seu consumo em forma natural. ANDRADE (1991), encontrou uma relação Brix/acidez de 2,09.

ZAPATA e DUFOUR (1993), em um estudo da composição química do camu-camu encontraram, para três estados de maturação, um pH de 2,44 (verde), 2,53 (semi-maduro) e 2,56 (maduro). Esses valores estão abaixo dos encontrados por ANDRADE (1991) com um pH de 3,05 e uma acidez titulável (g ácido cítrico/100mL) de 2,84%, e de DIB TAXI (2001), que encontrou o mesmo valor que ANDRADE (1991) para o pH de 3,05; mas uma acidez total 1,98. Os valores encontrados na presente pesquisa estão próximos aos do ANDRADE (1991).

A Tabela 4.9 apresenta valores encontrados de pH e acidez para a casca, de acordo com o grau de maturação.

Tabela 4.9. Características químicas da casca de acordo ao grau de maturação.

CASCA	pH	ACIDEZ TOTAL
Verde	3,00	3,04
Maduro	2,36	2,23
Após Branq.	2,83	3,05

4.3.3 °BRIX

O valor médio de °Brix, determinado por refratômetro conforme indicado no Item 3.2.5.3, de três amostras de frutos recém-colhidos está apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. °Brix da fruta do camu-camu

CARACTERÍSTICAS	°BRIX
Polpa	6,4±0,2
Casca	3,8±0,1

O valor de °Brix da polpa é equivalente ao encontrados por ZAPATA e DUFOUR (1993). Eles encontraram 5,6°Brix para a polpa no estado verde, 5,5°Brix para a polpa semi-madura e 6,8°Brix para o maduro. DIB TAXI (2001) encontrou um valor de 5,5 °Brix para o suco do camu-camu proveniente do Pará. Em termos técnicos/econômicos, uma alta concentração de sólidos solúveis é um fator positivo para o processamento, e nesse caso favorável ao camu-camu de São Paulo.

4.4. Processamento da casca

4.4.1 PREPARO DO MATERIAL

Selecionaram-se frutos sadios de tamanho mediano, dando-se preferência aos frutos maduros e maduros de vez. Os frutos, colhidos 20 horas antes e mantidos sob refrigeração, sofreram uma imersão em hipoclorito de sódio (1,0%) por um período de 15 minutos e em seguida, foram lavados em água corrente e enxugados com papel absorvente. Eles foram então submetidos a um único corte transversal com facas de aço inoxidável para a retirada da polpa e sementes, usando-se colheres de aço inox. Trabalhou-se com um total de 25kg de fruto.

A casca foi então friccionada levemente sob água, para desprender a polpa aderida à mesma, e novamente enxugadas com papel absorvente..

4.4.2 SECAGEM COM AR A 50°C

As cascas foram cuidadosamente dispostas em duas bandejas do secador, formando uma camada de cerca de 4cm de altura. Cada bandeja, que continha cerca de 250g de casca com uma umidade inicial de $87,59 \pm 1,03$, foi colocada no secador, previamente equilibrado termicamente com ar a 50°C e uma velocidade de 2m/s. Na condição de secagem, a umidade relativa do ar foi em torno de 15%.

As médias dos valores experimentais da variação da umidade da casca de camu-camu, calculados através da variação de massa de todo o conteúdo das duas bandeja durante a secagem a 50°C estão lançados na Figura 4.1. Observa-se um comportamento típico de secagem, com uma queda rápida de umidade nas 3 primeiras horas de operação. Após aproximadamente 6 horas de secagem a casca apresentava um teor de umidade de $7,7 \pm 0,26$ (%BU), e manteve sua aparência atraente, com uma cor púrpura intensa.

O produto seco foi armazenado, conforme indicado no Item 4.6.1.

Os valores experimentais foram ajustados pelo Modelo da Difusão (Equação 2.2), assumindo transferência de massa em ambas as faces da casca, obtendo-se um ajuste aceitável ($R = 0,995$) e produzindo um coeficiente efetivo de

difusão da água de $1,09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é um valor típico para a secagem de materiais fibrosos. Para os cálculos, usou-se uma espessura da casca de 0,8mm, e 2cm de comprimento, que corresponde a uma média de 8 medidas, feitas no início da secagem e uma umidade de equilíbrio de 1,24 g/10g massa seca, que corresponde a umidade da casca após 400 min de secagem. A Figura 4.1, também apresenta a curva da equação de ajuste aos pontos experimentais, para $n=5$.

$$\text{Model: } V1 = (8/\pi^2) * (\exp(-b1*v2) + 1/9 * \exp(-9*b1*v2) + 1/25 * \exp(-25*b1*v2) + 1/49 * \exp(-49*b1*v2) + 1/81 * \exp(-81*b1*v2))$$

$$Y = (8/\pi^2) * (\exp(-(0,0164033) * X) + 1/9 * \exp(-9 * (0,0164033) * X) + 1/25 * \exp(-25 * (0,0164033) * X) + 1/49 * \exp(-49 * (0,0164033) * X) + 1/81 * \exp(-81 * (0,0164033) * X))$$

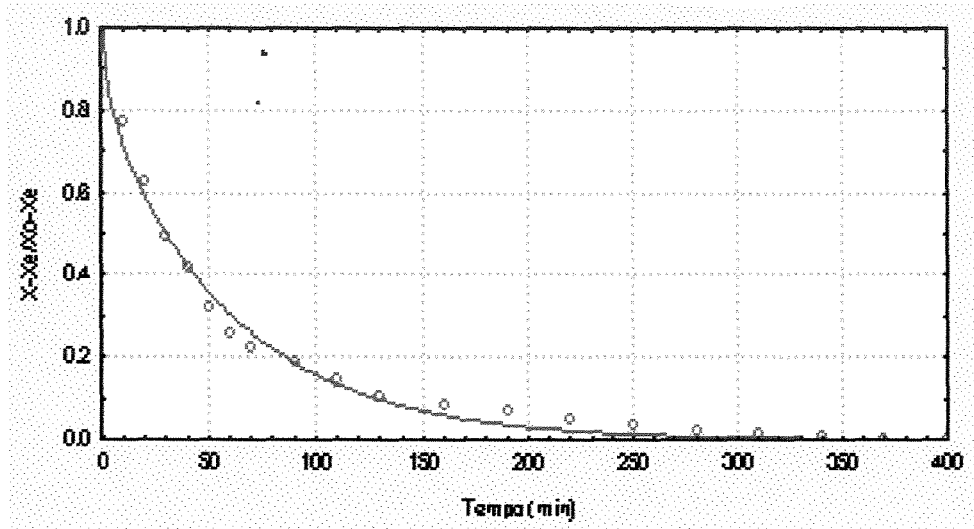


Figura 4-1. Curva de secagem da casca do camu-camu, com ar de 50°C e velocidade de ar de 2m/s. A linha corresponde ao ajuste pelo Modelo da Lei de Fick.

4.5 Processamento da polpa

4.5.1 INATIVAÇÃO TÉRMICA E DESPOLPAMENTO

Para o processamento da polpa, selecionou-se frutos sadios com uma maturação de vez e livres de rachaduras, colhidos 30 horas antes e mantidos sob refrigeração. Eles foram lavados em solução aquosa contendo uma concentração de 1% de hipoclorito de sódio para eliminar resíduos indesejáveis, e em seguida

foram pesados em balança de braço para controlar a quantidade de fruta trabalhada (cerca de 15kg frutos), em cada ensaio.

A inativação enzimática foi realizada conforme descrito no Item 3.2.3.1 e o despulpamento foi feito em despulpador de escovas, conforme descrito em 3.2.3.2. Obteve-se um rendimento de 45% de polpa em relação ao peso total de frutos alimentados, o qual está perto dos resultados encontrados por DIB TAXI (2001), que obteve um rendimento médio de 50% com o mesmo despulpador.

4.5.2 ARMAZENAMENTO DA POLPA

A polpa foi embalada em sacos de polietileno, contendo de 1 a 2 kg do material. Os sacos foram selados e colocados em bandejas de alumínio, mantendo o formato de uma placa plana fina para facilitar o congelamento, e colocados em câmara frigorífica a -10°C e ao abrigo da luz.

4.5.3 LIOFILIZAÇÃO

Após 5 dias de armazenamento, deu-se início aos ensaios de liofilização, utilizando-se, o liofilizador de bancada, Marca LABCONCO, do Laboratório de Química dos Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos.

A polpa foi parcialmente descongelada, colocada em recipientes feitos de folha de alumínio (tipo marmitex) e dispostas sobre as bandejas do liofilizador a -30°C , para tornar a congelar.

Foram feitas varias tentativas de liofilização, mantendo o limite mínimo da temperatura do equipamento (-30°C), e variando o tempo de congelamento e/ou de liofilização, a carga de polpa, o vácuo, mas sem obter sucesso. O produto colapsava e a umidade permanecia superior a 20%.

A fim de se certificar da temperatura necessária para manter a estrutura porosa de polpa, procedeu-se à determinação da temperatura de transição vítrea da polpa de camu-camu congelada, maximamente concentrada, T_g , tendo-se encontrado um valor de -57°C (ver Item 4.8). Esse valor tem sido interpretado

como a Temperatura de Colapso, isto é, o limite de temperatura de operação, para evitar o colapso da estrutura congelada durante a sublimação.

Foi necessário, então, utilizar o Liofilizador tipo Armário (Marca EDWARDS SUPER MODULYO), que alcança a temperatura de -60°C e trabalha com uma pressão de 10^{-1}mbar .

A Tabela 4.11 apresenta os resultados de determinações realizadas no produto liofilizado.

Tabela 4.11. Características da polpa de camu-camu liofilizada

PARÂMETROS	VALORES
Umidade (%BU)	$9,9 \pm 0,67$
Ácido ascórb. (mg/100g de polpa liofilizada)	$27570 \pm 245,8$
Ácido ascórbico (mg/g de massa seca)	306,0
Cor	$L = 33,61$; $a^* = 17,7$; $b^* = 3,52$

Uma comparação com os valores calculados para o conteúdo de ácido ascórbico por massa seca da polpa *in natura* (Tabela 4.4), indica que houve um ganho aparente deste componente durante a liofilização. Esse dado é absurdo e deve ser descartado. É uma situação intrigante e merece uma análise criteriosa, pois a mesma tendência foi obtida com o camu-camu adquirido no CEASA (ver Apêndice A) e no trabalho de DIB TAXI (2001). Em sua tese de doutorado, DIB TAXI não explicita a umidade do produto liofilizado, mas, assumindo o mesmo valor obtido na presente pesquisa, pode-se calcular um ganho em ácido ascórbico de cerca de 30% em relação ao conteúdo no suco obtido pela despulpadeira. Na secagem com *Spray-dryer* do suco contendo maltodextrina ou goma arábica, também se pode calcular uma estimativa de ganho em ácido ascórbico, porém em escala bem menor (DIB TAXI, 2001).

Infelizmente, por falta de material, não foi possível investigar as causas dessa discrepância. Uma avaliação deveria considerar as seguintes hipóteses:

- a) A liofilização tornaria permeável algumas estruturas sub-celulares contendo o ácido ascórbico, facilitando sua extração na etapa inicial da análise. Neste caso o conteúdo real em ácido ascórbico é o da Tabela 4.11, que corresponde a 2700mg de ácido ascórbico/100g de polpa natural. Valores dessa ordem de grandeza têm sido reportados, conforme já apresentado na Revisão Bibliográfica.
- b) A inativação enzimática inibe a ação de enzimas sobre o ácido ascórbico durante o processamento em planta piloto. Esse fato explicaria o considerável ganho em ácido ascórbico na presente pesquisa (comparado com o conteúdo de ácido ascórbico determinado sem uma inativação prévia), mas não o ganho obtido por DIB TAXI (2001), (calculado sobre o conteúdo de ácido ascórbico do suco obtido pela despulpadeira, após inativação).
- c) Há perdas ou decomposição de material insolúvel (volátil) durante a liofilização. Essa hipótese é menos plausível, pois a composição química do camu-camu (ZAPATA e DUFOUR, 1993) não apresenta elementos com essas características e a secagem com *spray-dryer*, mais agressiva, apresentou menos incongruência nos resultados calculados, a partir dos dados de DIB TAXI (2001).
- d) Procedimentos incorretos na análise do conteúdo de ácido ascórbico e principalmente, imprecisões no conteúdo de umidade do produto liofilizado.

4.6 Ensaios de armazenamento

4.6.1 ARMAZENAMENTO DA CASCA DESIDRATADA

A casca desidratada, contendo $1,2 \pm 0,26\%$ de umidade, foi armazenada em frascos, a $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, sob 3 atmosferas diferentes de umidade relativa, conforme indicado no Item 3.2.8.

Após a secagem a casca apresentou uma cor atraente vermelho-púrpura, e uma textura crocante; não houve encolhimento e retomou sua característica original, quando reconstituída em água.

Devido a quantidade limitada de material, apenas a cor da casca foi monitorada durante o armazenamento.

As Tabelas 4.12 ($a_w = 0,113$), 4.13 ($a_w = 0,438$) e 4.14 ($a_w = 0,753$), apresentam os resultados da variação da leitura da cor durante o tempo de armazenamento.

Observa-se uma notável diferenciação de comportamento em função do conteúdo de umidade, sendo o mesmo favorável, conforme esperado, para o produto armazenado a um nível mais baixo de umidade, inferior à umidade equivalente à monocamada. Conforme calculado no Item 4.7.1, o conteúdo de umidade correspondente à monocamada é 4,53 gH₂O/100g massa seca, que corresponde a uma umidade relativa de 20%. A luminosidade, L, em todas as amostras manteve-se em torno de 29 ± 1 , o que significa que a cor escura (preto = 0, branco = 100) se mantém. Observa-se, entretanto, que nas umidades relativas mais altas, há uma tendência de um crescente escurecimento após 60 dias de armazenamento, enquanto que o material armazenado em LiCl fica ligeiramente mais claro, com valores de L superiores a 30.

Mas o estímulo da cor mais importante nesta pesquisa é a cor vermelha (a^* positivo), e nesse caso, o destaque do ensaio a 11,3% de umidade relativa é contundente: a cor vermelha se intensifica, ao contrário dos outros dois ensaios, que apresentam um desaparecimento do vermelho, e uma tendência para um resíduo verde (a^* negativo).

O estímulo b^* também está apresentado nas tabelas e os valores achados indicam uma tendência para o amarelo, mantendo-se uniforme. Esse estímulo de cor, entretanto, não teve importância no presente estudo.

Tabela 4.12. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a^* e b^*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 11,3% de umidade relativa, a 23°C.

Sal: LiCl URE=11,3%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	29.95	2.42	1.60
	30	30.50	3.00	2.00
	60	30.88	4.10	2.62
	90	30,25	3,41	2,09
	120	30,25	3,39	2,09
	150	29,53	3,10	2,04
	180	29,44	3,10	1,36

Tabela 4.13. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a^* e b^*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 43,8% de umidade relativa, a 23°C.

Sal: K_2CO_3 URE=43,8%	TEMPO (Dias)	L	a^*	b^*
	0	29,95	2,42	1,60
	30	29,82	2,29	1,23
	60	30,37	3,23	2,07
	90	29,37	1,31	1,30
	120	27,53	1,14	1,18
	150	26,66	0,97	1,03
	180	25,90	0,99	0,84

Tabela 4.14. Valores da luminosidade (L), e das coordenadas de cromaticidade (a^* e b^*), para a casca do camu-camu desidratado, armazenado a 75,3% de umidade relativa, a 23°C.

Sal: NaCl URE=75,3%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	29.95	2.42	1.60
	30	29.96	1.66	1.48
	60	29.67	1.64	1.43
	90	29,04	1,33	1,47
	120	26,80	1,16	1,04
	150	25,65	1,05	0,94
	180	25,06	1,02	0,92

As Figuras 4.2 e 4.3 traçam as curvas correspondentes aos valores da Tabela 4.12 e 4.14. As curvas nas duas figuras enfatizam a necessidade de armazenar o produto a umidades inferiores a da monocamada ($X_m=0,0453$), sendo que o comportamento dos parâmetros L e a^* , para o armazenamento a 43,8% e 75,3% é muito semelhante.

As curvas traçadas nas duas Figuras 4.2 e 4.3, indicam um período de acomodação, de cerca de 60 dias, antes de uma definição de comportamento. Isso é evidente na Figura 4.2, e contundente na curva 11,3% da Figura 4.3. Nessa ultima curva há um aumento bem definido da cor vermelha. Isso pode ser atribuído a lenta dessecação que a casca experimenta, pois o produto inicial tem 8,3 g /100g de massa seca, e passa a ter 1,96g água/g massa seca quando em equilíbrio.

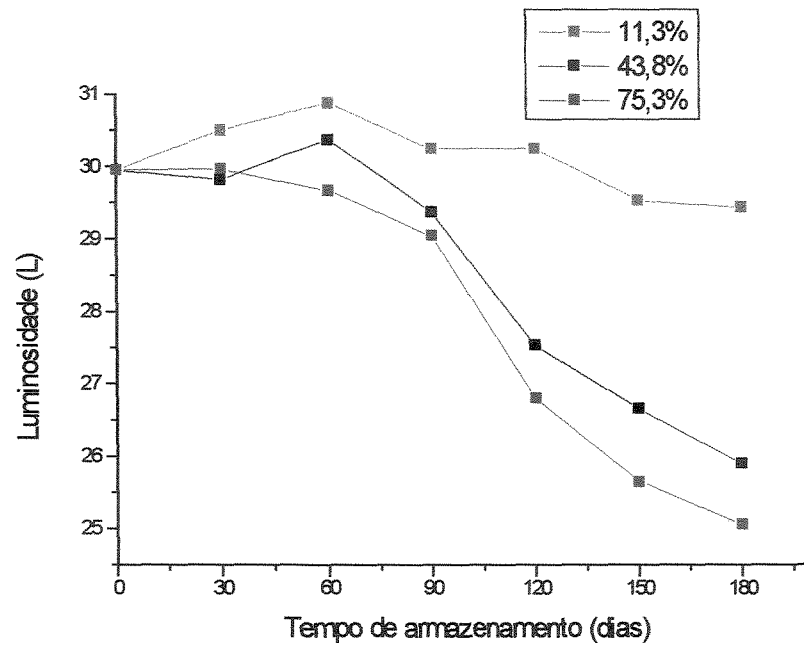


Figura 4-2. Variação da luminosidade, L, durante o armazenamento com três umidades relativas a 23°C.

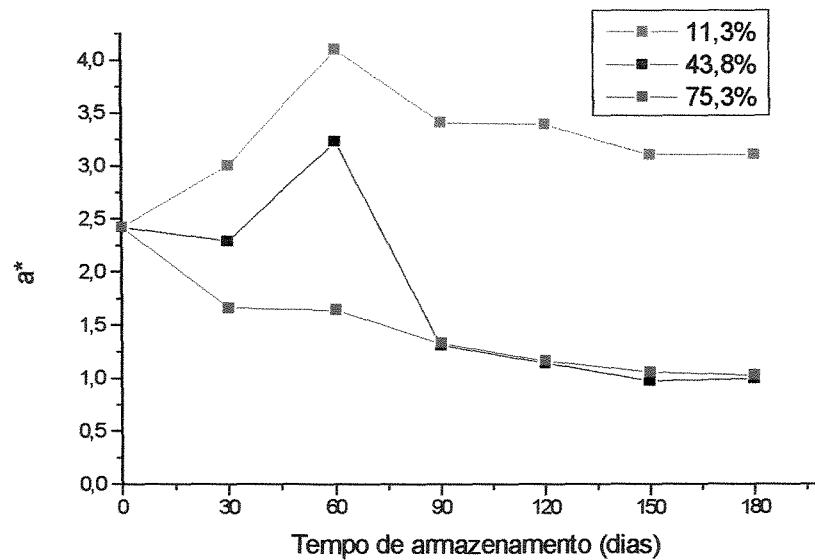


Figura 4-3. Variação da cromaticidade a^* durante o armazenamento da casca do camu-camu sob três umidades relativas a 23°C.

4.6.2 ARMAZENAMENTO DA POLPA

Resultados obtidos com o monitoramento da cor e do conteúdo de ácido ascórbico da polpa de camu-camu armazenada a duas temperaturas (25°C e 35°C), estão apresentados e discutidos a seguir.

A polpa desidratada do camu-camu apresentava-se solta, e de uma atraente cor rosada intensa.

4.6.2.1 COR

A variação da cor (L , a^* , b^*) para os ensaios a 23°C, sob três umidades relativas diferentes, está apresentada nas Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17. Nos testes acelerados (35°C), os ensaios foram feitos com duas umidades relativas e os valores encontrados estão nas Tabelas 4.18 e 4.19. Em todas as situações houve apreciável variação da cor, mas assim como ocorreu com a casca, é possível observar diferenças de comportamento, que indicam novamente a necessidade de armazenar sob condições de umidades inferiores à monocamada ($X_m=0,045\text{gH}_2\text{O/g m.s.}$). Ao contrário do observado com a casca, entretanto, a deterioração da cor começou desde o início do armazenamento, provavelmente uma consequência de maior facilidade do pó equilibrar sua umidade com o ambiente. Os valores de L e a^* mostram acentuada variação no primeiro mês, e uma tendência ao nivelamento nos meses seguintes.

Tabela 4.15. Valores da luminosidade L , e das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 11,3% de UR ($T=23^\circ\text{C}$).

Sal: LiCl URE=11,3%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	33,61	17,7	3,52
	30	27,20	16,58	4,44
	60	27,13	15,79	3,82
	90	25,87	15,21	3,28
	120	25,81	15,19	3,09
	150	25,52	14,30	2,73

Tabela 4.16. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 43,8% de UR (T= 23°C).

Sal: K_2CO_3 URE:43,8%	Tempo (Dias)	L	a^*	b^*
	0	33,61	17,7	3,52
	30	26,00	12,37	4,31
	60	24,85	12,14	4,09
	90	23,78	11,06	3,63
	120	23,34	9,61	3,29
	150	22,34	8,96	2,74

Tabela 4.17. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 75,3% de UR (T= 23°C).

Sal: NaCl URE=75,3%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	33,61	17,70	3,52
	30	25,95	10,96	4,92
	60	25,28	10,38	4,20
	90	24,90	10,20	4,11
	120	23,78	9,02	3,48
	150	20,52	7,76	3,11

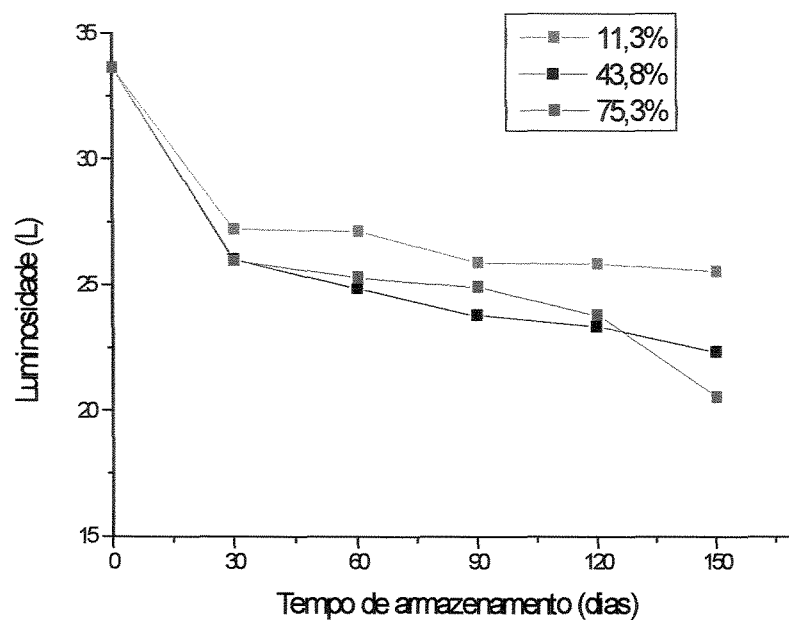


Figura 4.4. Variação da luminosidade L da polpa do camu-camu a 23°C

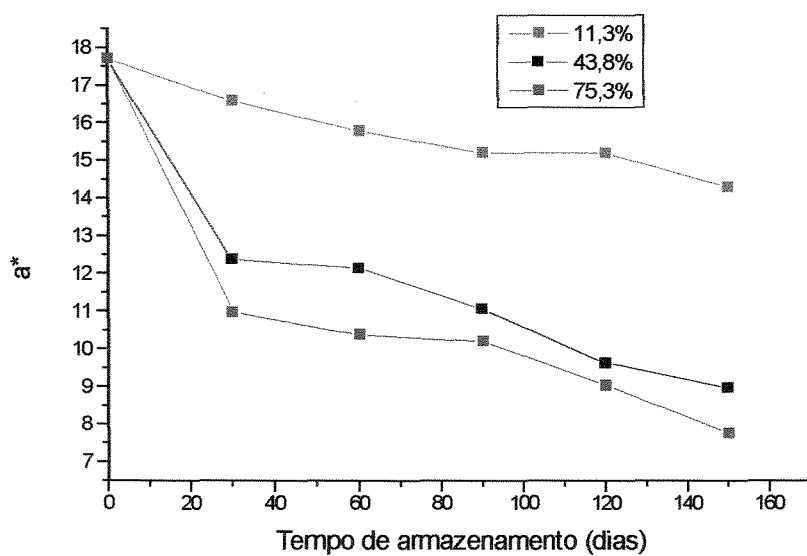


Figura 4.5 Variação da cromaticidade a^* na polpa a 23°C.

Tabela 4.18. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 11,3% de UR (T= 35°C).

Sal : LiCl URE=11,3%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	33,61	17,70	3,52
	15	32,15	17,17	3,76
	30	32,15	16,91	3,13
	45	29,25	16,86	5,52
	60	28,84	15,18	4,58
	75	26,45	14,84	4,05
	90	25,08	14,33	3,40

Tabela 4.19. Valores da luminosidade L, e das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* para a polpa de camu-camu liofilizada, armazenada a 43,8% de UR (T= 35°C).

Sal: K ₂ CO ₃ URE=43,8%	Tempo (dias)	L	a^*	b^*
	0	33,61	17,7	3,52
	15	33,29	13,61	1,77
	30	27,44	10,38	1,55
	45	24,88	10,05	1,38
	60	23,32	8,65	0,96
	75	21,06	7,91	0,89
	90	17,29	5,84	0,86

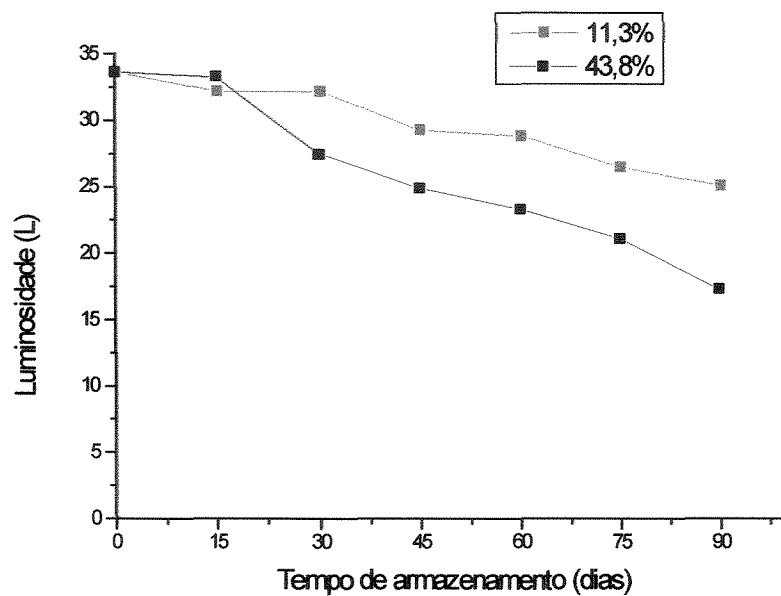


Figura 4.6. Variação da luminosidade L na polpa do camu-camu a 35°C.

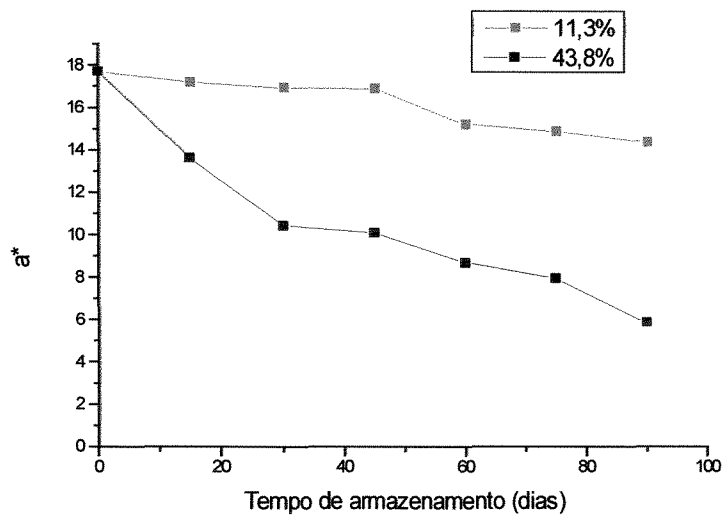


Figura 4.7. Variação da cromaticidade a^* na polpa do camu-camu a 35°C.

Uma comparação entre os resultados dos ensaios a 23 e a 35°C indica que o aumento da temperatura afetou muito pouco a manutenção do vermelho e da luminosidade no produto armazenado a 11,3%, mas tem um efeito considerável no ensaio com 43,8% de UR.

Esse é mais um fator positivo que favorece os produtos armazenados com conteúdo de umidade abaixo da umidade de mono-camada.

Apesar das curvas da variação dos parâmetros de cor com o tempo apresentarem um formato exponencial, equivalente a uma transformação cinética de 1º ordem, não foi possível ajustar esse modelo aos pontos experimentais.

4.6.2.2 ÁCIDO ASCÓRBICO

A variação dos valores encontrados para o conteúdo de ácido ascórbico nas diferentes condições de armazenamento estão lançados nas Tabelas 4.20 e 4.21 (temperatura 23°C).

Tabela 4.20. Variação do conteúdo de ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada com 11,3% de UR (T = 23°C).

LiCl (11,3%) Xe = 0,044 gH ₂ O/g m.s	TEMPO (Dias)	Conteúdo de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100g polpa liofilizada)
	0	27570±245,8
	30	22760±218,9
	60	24025±40,80
	90	19110±282,3
	120	19010±285,3
	150	16600±570,4
	180	15450±50,30

Tabela 4.21. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenamento com 43,8% de UR (T = 23°C).

K_2CO_3 (43,8%) Xe = 0,052 gH ₂ O/gm.s	TEMPO (Dias)	Conteúdo de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100g polpa liofilizada)
	0	27570±245,8
	30	23275±324,6
	60	21035±469,9
	90	18464±35,50
	120	16337±294,9
	150	15378±47,70
	180	13420±75,80

Tabela 4.22. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada com 75,3% de UR (T = 23°C).

$NaCl$ (75,3%) Xe = 0,064 gH ₂ O/g m.s	TEMPO (Dias)	Conteúdo de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100g polpa liofilizada)
	0	27570±245,8
	30	21569±692,6
	60	19336±301,4
	90	17645±319,3
	120	15615±392,4
	150	13990±38,30
	180	10240±45,80

Observa-se que as perdas em ácido ascórbico são consideráveis e mesmo a uma a_w de 0,113, constatou-se uma perda superior a 40% em 180 dias de armazenamento.

As perdas em ácido ascórbico são proporcionais a atividade de água. Cálculos confirmam que a variação observada não pode ser explicada pela diluição do ácido ascórbico devido ao maior conteúdo de água no produto armazenado com a_w maior.

Na Figura 4.8 estão traçadas as curvas correspondentes à variação do conteúdo de ácido ascórbico com o tempo. A mesma figura inclui dados de DIB TAXI (2001) que armazenou o produto em embalagens herméticas. Infelizmente DIB TAXI não menciona a umidade do produto liofilizado, mas a atividade de água medida oscilava em torno de 0,32. A concavidade das quatro curvas traçadas na figura 4.8 é semelhante, e apesar de apresentarem um formato correspondente a uma exponencial, não foi possível ajustar uma cinética de 1º ordem aos valores encontrados, pois elas tendem a assintóticas diferentes de zero.

Nos ensaios de armazenamento a 35°C, a perda em ácido ascórbico foi maior, e os valores correspondentes a 90 dias de estocagem estão na Tabela 4.23 e 4.24, e na Figura 4.9. Nessa mesma figura estão traçados os resultados de DIB TAXI (2001). As perdas observadas são maiores do que no armazenamento a 23°C, são proporcionais a atividade de água, e não apresentam um comportamento bem definido. Os valores obtidos na presente pesquisa são exponenciais, enquanto que os de DIB TAXI (2001) são linearmente decrescentes.

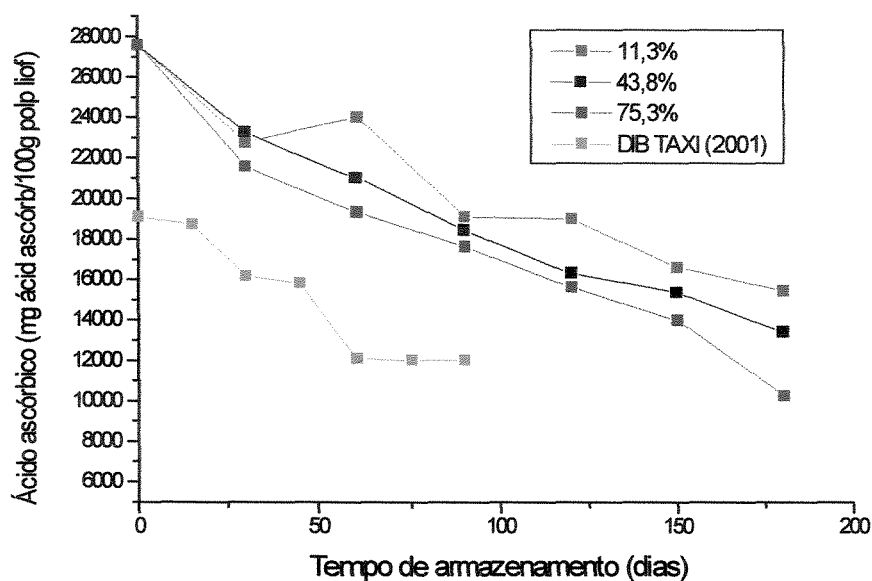


Figura 4-8: Variação do ácido ascórbico da polpa liofilizada armazenada a temperatura ambiente (23°C), com três umidade relativas.

Tabela 4.23. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenamento em 11,3% de UR (T = 35°C).

LiCl (11,3%)	TEMPO (Dias)	Conteúdo de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100g polpa em pó)
	0	27570±245,8
	15	21966±795,9
	30	19212±230,0
	45	21027±68,30
	60	20947±104,1
	75	18800±99,40
	90	17196±586,0

Tabela 4.24. Variação do ácido ascórbico na polpa liofilizada, armazenada em 43,8% de UR (T = 35°C).

K ₂ CO ₃ (43,8%)	TEMPO (Dias)	Conteúdo de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100g polpa em pó)
	0	27570±245,8
	15	19699±465,2
	30	17407±852,1
	45	17806±888,9
	60	17511±2348,9
	75	16982±2042,5
	90	15679±1234,5

Tabela 4.25 Perdas em ácido ascórbico: 90 dias de armazenamento.

T = 23°C		T = 35°C	
UR	PERDAS (%)	UR	PERDAS (%)
11,3%	30,7	11,3%	37,6
43,8%	33,0	43,8%	43,1
75,3%	36,0	DIB TAXI (2001) (35°C)	52,8
DIB TAXI (2001) (25°C)	37,0		

Observa-se que o efeito da temperatura é menos acentuado no produto armazenado a uma atividade de água mais baixa.

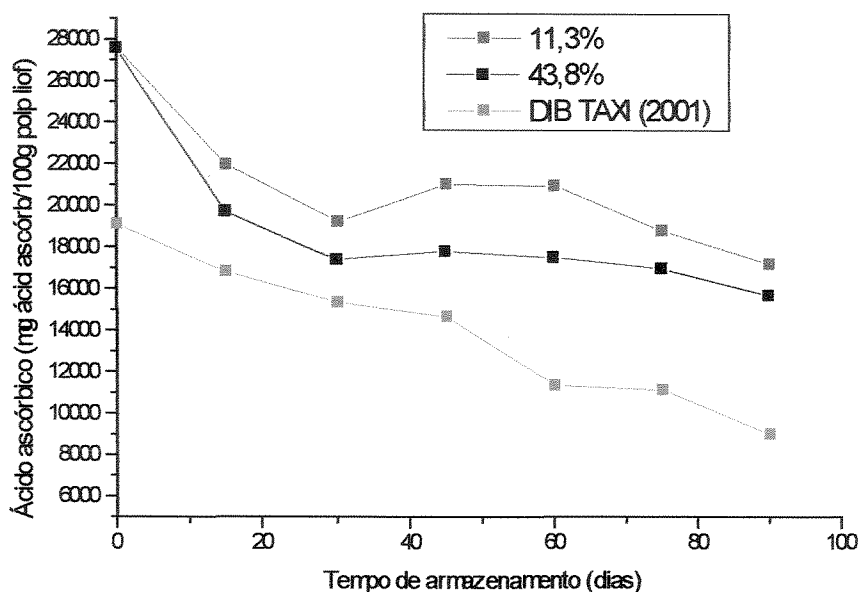


Figura 4-9: Variação do ácido ascórbico da polpa liofilizada armazenada a temperatura de 35°C, com duas umidades relativas.

Uma comparação entre os resultados a 23°C e a 35°C pode ser vista na Tabela 4.25, que apresenta a % de perdas de ácido ascórbico, em 90 dias de armazenamento.

4.7 Isotermas de sorção

Foram levantadas isotermas de sorção da casca e da polpa do camu-camu, a temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), conforme descrito no Item 3.2.7 e os valores de equilíbrio encontrados foram ajustados pelas equações explicadas no Item 2.7.1.

4.7.1 ISOTERMA DE SORÇÃO DA CASCA

Para o levantamento da isoterma de adsorção, utilizou-se cascas do camu-camu desidratado a 50°C em secador de bandeja. Os resultados obtidos,

juntamente com o ajuste pela Equação (2.5) GAB, estão apresentados na Figura 4.10.

Os parâmetros de ajuste estão apresentados na Tabela 4.26 e observa-se um valor do coeficiente de correlação muito alto ($R = 0,999$). O valor de X_m encontrado foi de 0,0453g de água/g sólido seco, típico para produtos vegetais, e que representa o conteúdo de umidade correspondente a uma monocamada de água. Esse valor corresponde a um equilíbrio com ar a 20% de umidade relativa significando que, preferencialmente para um armazenamento mais adequado, a casca de camu-camu deveria ser estocada sob esse ambiente limite de umidade. Os resultados apresentados e discutidos no Item 4.6.1 confirmam essa prática. Não se obteve uma boa correlação no ajuste pela equação (2.4) BET.

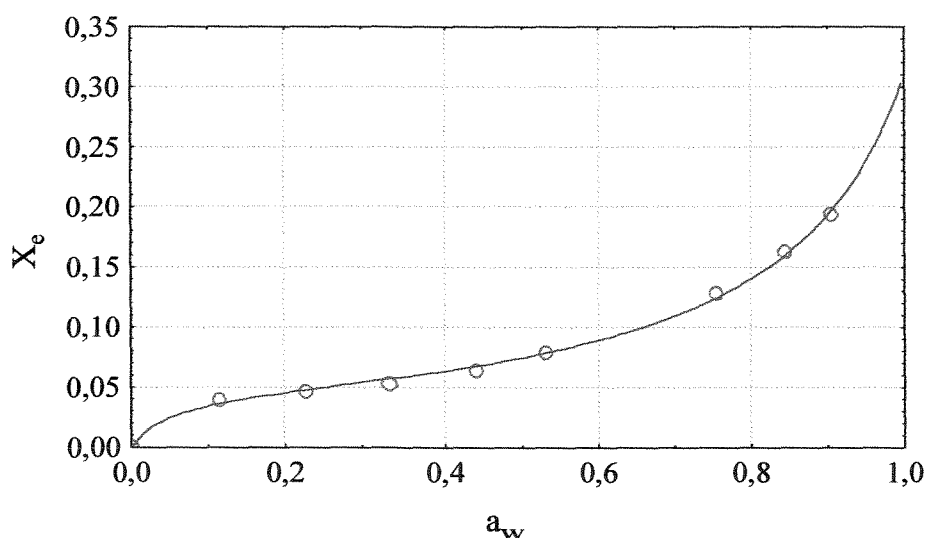


Figura 4.10. Isotherma de equilíbrio da casca de camu-camu, ajustada pelo Modelo de GAB

Tabela 4.26. Parâmetros de ajuste da Equação GAB para a casca de camu-camu.

X_m	C	K	R
0,0453	24,51	0,8559	0,999

4.7.2 ISOTERMA DE SORÇÃO DA POLPA

A isoterma da polpa do camu-camu foi obtida conforme descrito no Item 3.2.7, e os valores de equilíbrio encontrados foram ajustados pelas quatro equações (BET, GAB, HENDERSON e OSWIN) apresentadas na Revisão Bibliográfica. As equações GAB e OSWIN produziram os melhores ajustes. Os parâmetros encontrados estão na Tabela 4.27. O coeficiente de correlação para o ajuste com a equação de GAB foi 0,985, e de OSWIN foi 0,975.

Tabela 4.27. Parâmetros estimados das equações ajustadas, coeficiente de determinação (R^2) para a polpa de camu-camu liofilizado.

MODELOS	PARÂMETROS					R^2
	X_m	C	K	A	B	
GAB	0,045	48,9876	0,8634			0,985
OSWIN				0,8045	0,414	0,975

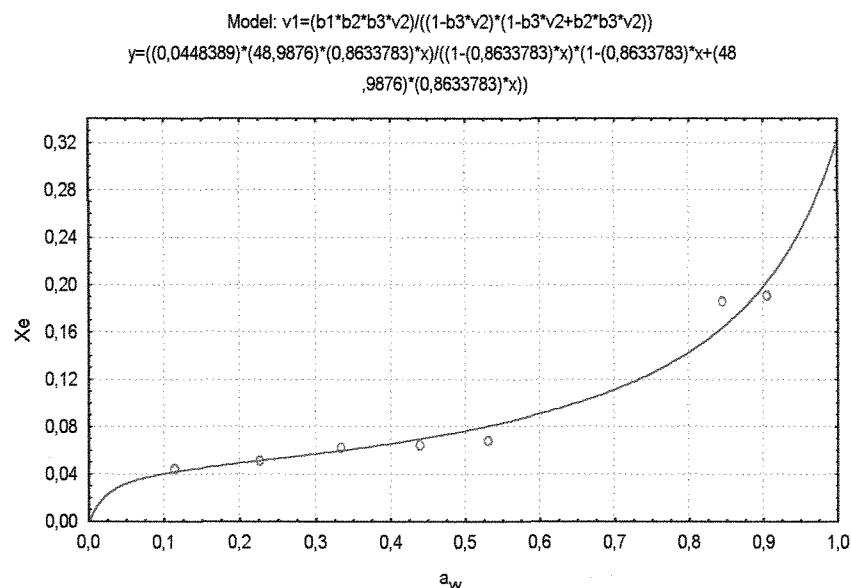


Figura. 4.11. Isotherma de adsorção da polpa liofilizada e curva de ajuste pelo modelo de GAB ($R^2 = 0,985$; $T = 23^\circ\text{C}$)

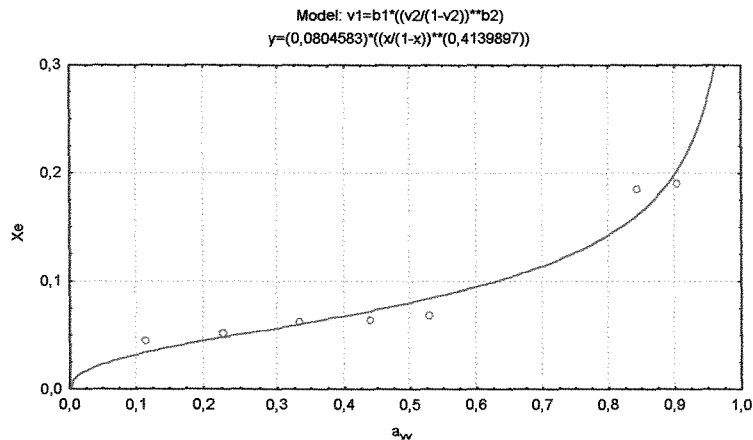


Figura 4.12. Isoterma da polpa liofilizada do camu-camu a curva de ajuste pelo Modelo de OSWIN ($R^2=0,975$; $T = 23^\circ\text{C}$)

DIB TAXI (2001) também faz o levantamento de isoterma do suco de camu-camu liofilizado. No ajuste pela equação de GAB, DIB TAXI encontrou um valor mais alto para o conteúdo de umidade da monocamada (0,14g/g de massa seca). Esse valor, entretanto, está sob suspeita, pois pela curva apresentada, ele corresponde a uma atividade de água superior a 0,70.

4.8 Temperatura de Transição Vítea da polpa de camu-camu

A determinação da temperatura de transição vítrea da polpa do camu-camu foi feita com o objetivo de encontrar a temperatura adequada para a liofilização, isto é, um nível limite, que minimize o colapso da estrutura. A determinação foi realizada usando um DSC conforme descrito no Item 3.2.5.5, com uma amostra de 13,9mg aproximadamente, e usando o método da Rampa10 (aumento da temperatura em $10^\circ\text{C}/\text{min}$), com um disco de Teflon[®] protegendo a cápsula. Os termogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 e os valores achados estão na Tabela 4.28.

Os resultados indicam que o liofilizador deve trabalhar a uma temperatura mais baixa do que a usual (ver Tabela 2.4), provavelmente devido

ao efeito do ácido cítrico, que tem uma temperatura de transição vítrea muito baixa (-53°C).

Tabela 4.28. Medição da temperatura de transição vítrea na polpa pura após descongelamento.

CARACTERÍSTICAS DA POLPA	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM $^{\circ}\text{C}$		
	INICIO (T_{g1})	PONTO MÉDIO (T_{g2})	FINAL (T_{g3})
Polpa congelada ($T_{g'}$)	-64,87	-57,31	-53,59
Polpa Liofilizada (T_g)	-11,35	4,09	12,97

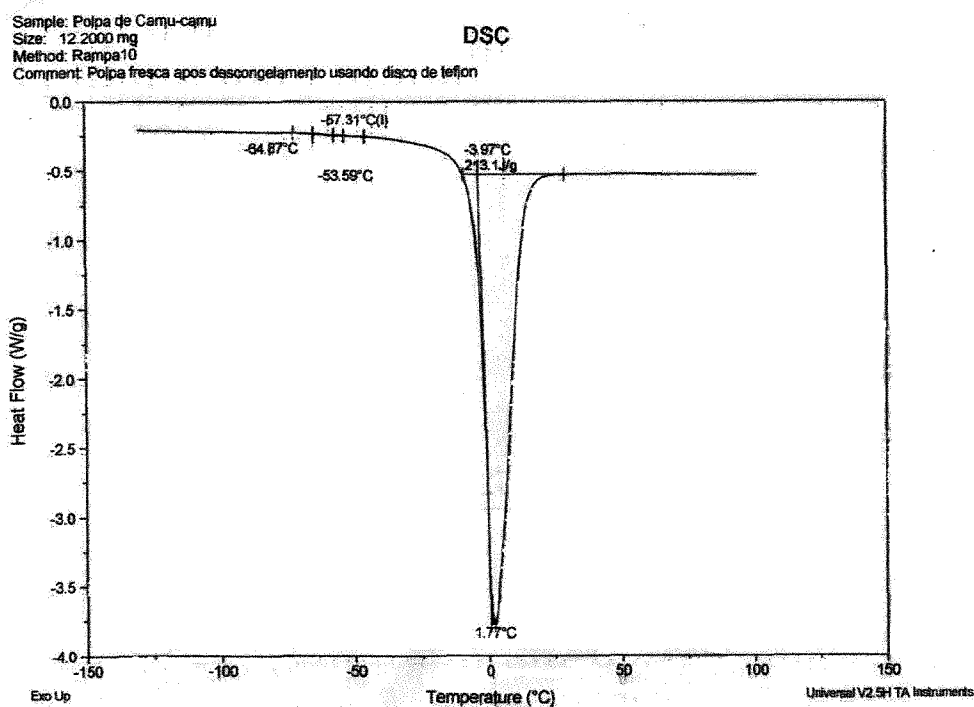


Figura 4.13. Termograma do camu-camu (92,05% de umidade, BU)

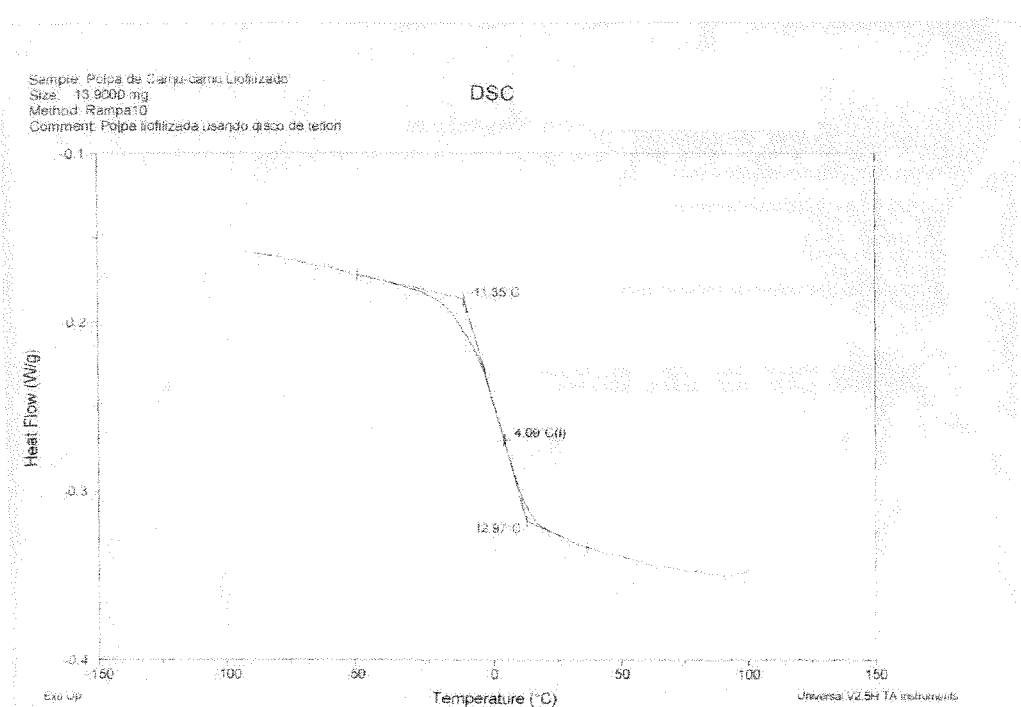


Figura 4.14. Termograma do camu-camu (9,9% de umidade, BU)

4.9 Morfologia da polpa liofilizada

A polpa pura, liofilizada de camu-camu assim como algumas amostras que, antes do congelamento e liofilização, foram homogeneizadas com 15% de seu peso com goma arábica, segundo recomendação de DIB TAXI (2001) foram micrografadas e tiveram seu tamanho médio determinado.

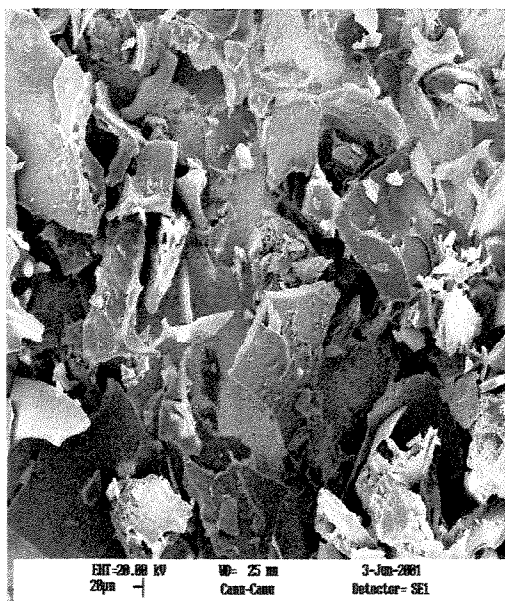


Figura 4.15 Micrografia da polpa liofilizada sem encapsulante (ampliação 800 vezes.



Figura 4.16 Micrografia da polpa liofilizada sem encapsulante (ampliação de 979 vezes)

4.9.1 MICROGRAFIAS DAS PARTICULAS

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam micrografias da polpa de camu-camu liofilizado sem encapsulante. Nota-se a formação dos aglomerados, com a superfície apresentando uma estrutura porosa bem distinguível e que é responsável pela elevada higroscopicidade do material. O produto liofilizado tem formato de agulhas ou laminas, de arestas agudas.

Na Figura 4.17, 4.18 e 4.19 pode-se observar micrografias da polpa liofilizada encapsulada com Goma Arábica.

Todas as amostras encapsuladas apresentam partículas de tamanhos variados, microcapsulas com estruturas denteadas, arestas, arredondadas e não bem definidas, isto é características típicas que também foram observadas por TRINDADE (1998), BERTOLINI (1999), e DIB TAXI (2001). Nota-se que as superfícies não apresentam fissuras, o que é extremamente importante para garantir uma proteção ao material microencapsulado.

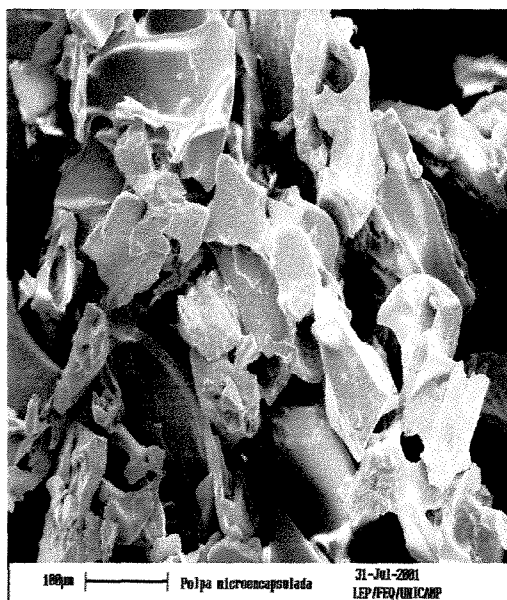


Figura 4.17 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada com goma arábica, ampliado 900 vezes.

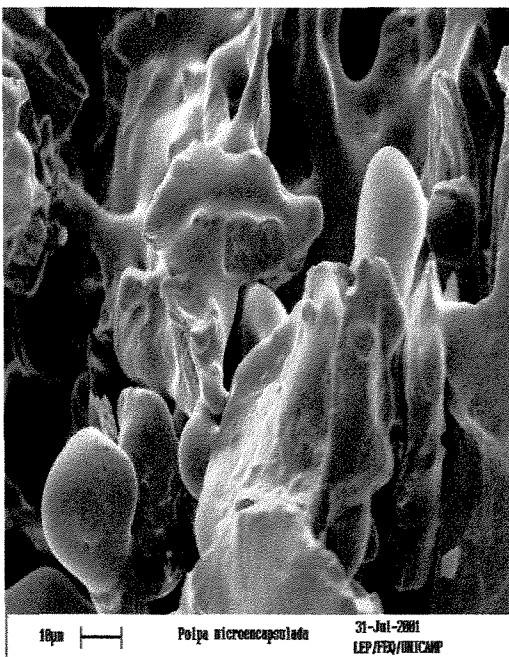


Figura 4.18 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada, ampliada 2500 vezes

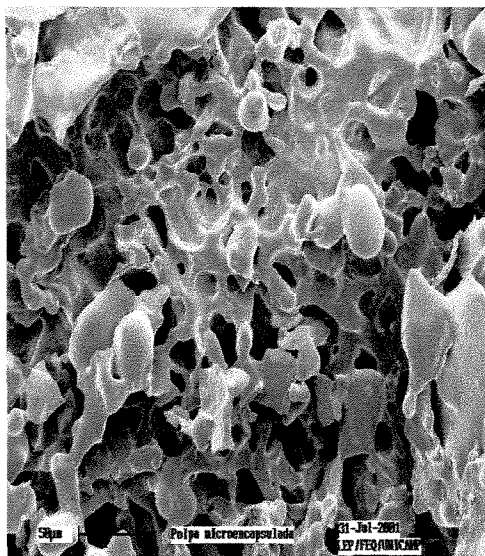


Figura 4.19 Micrografia da polpa liofilizada microencapsulada com 15% de goma arábica em forma aglomerada (ampliada 2500 vezes)

Uma comparação entre as fotografias do produto encapsulado e não encapsulado deixa claro as possíveis vantagens: da proteção que uma “parede”

polimérica, sobretudo com relação a uma diminuição na penetração de oxigênio, provavelmente o grande responsável pela degradação de vitamina C, nessa pesquisa. Isso foi confirmado no estudo de DIB TAXI (2001).

4.9.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS PARTICULAS

Para fins comparativos, determinou-se as características físicas como densidade *bulk*, densidade real, porosidade e tamanho dos poros, do material liofilizado encapsulado e não encapsulados. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29. Características físicas da polpa liofilizada do camu-camu.

Produto	Tamanho de partícula (μm)	Porosidade (%)	Diâmetro médio de poro (volume) (μm)	Densidade <i>Bulk</i> (g/mL)	Densidade Real (g/mL)
Polpa Pura liofilizada	119,67 \pm 6,4	14,4399	0,0264	1,3603	1,5899
Polpa liofilizada encapsulada	24,19 \pm 0,28	17,3680	0,0364	1,2720	1,5393

A diferença mais notável entre os dois processos aparece no tamanho de partículas, que é muito menor para o produto encapsulado, conforme também se pode concluir pelas fotografias. Curiosamente, a porosidade é ligeiramente maior no produto encapsulado. Neste ultimo caso, é possível que a porosidade inter-partículas (como pode ser visto na Figura 4.19), tenha influenciado a distribuição real dos poros intra-partículas.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Esse trabalho de pesquisa de conservação de camu-camu produzido no estado de São Paulo em solo drenado, produziu as seguintes conclusões:

a) Com relação a caracterização do camu-camu:

- A polpa do camu-camu apresenta um conteúdo de sólidos solúveis (°Brix), umidade, acidez titulável e pH equivalentes ao camu-camu cultivado na Amazônia.
- O conteúdo em ácido ascórbico é superior a 1490mg/100g de polpa, níveis equivalentes ao camu-camu da Amazônia. O conteúdo de ácido ascórbico da casca do camu-camu é superior a 1356mg/100g de casca (com umidade de 87%).
- O conteúdo de umidade da monocamada da casca de camu-camu desidratada com ar a 50°C é 0,0453g/g massa seca. A umidade correspondente a monocamada da polpa liofilizada é 0,045g/g massa seca, e a temperatura de transição vítrea, Tg é 4,09°C.
- A temperatura de transição vítrea da polpa maximamente congelada, Tg` é -57,31°C.

b) Com relação a secagem e armazenamento da casca desidratada:

- A secagem segue a 2º Lei de Fick, com uma difusividade de $1,09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- A isoterma GAB se ajustou muito bem à umidade de equilíbrio da casca com ar úmido.
- A casca manteve sua crocância e coloração atraente durante 180 dias de armazenamento a 23°C.

- A cromaticidade a^* se intensificou no armazenamento com $a_w = 0,113$, e sofreu uma deterioração no armazenamento com $a_w = 0,438$ e $a_w = 0,753$, por 180 dias a 23°C

c) Com relação à liofilização e armazenamento da polpa:

- A liofilização deve ser realizada a temperatura inferior a T_g' para evitar o colapso.
- As isothermas de GAB e OSWIN se ajustaram melhor que os outros modelos ao equilíbrio de sorção de umidade com ar úmido.
- O comportamento da cromaticidade a^* foi bem diferenciado no armazenamento com uma $a_w = 0,113$ em relação às demais: o produto reconstituído exibiu pequena diminuição de a^* em 180 dias de armazenamento a 23°C , e foi pouco afetado pelo aumento da temperatura de armazenamento.
- As perdas em ácido ascórbico são consideráveis e proporcionais a atividade de água do produto. Mesmo a uma $a_w = 0,113$, constatou-se uma perda superior a 40% em 180 dias de armazenamento a 23°C .
- Nos ensaios de armazenamento a 35°C , a perda em ácido ascórbico foi maior, nas duas atividades de água pesquisadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O camu-camu demonstrou ter um sistema bioquímico/biológico pouco elucidado. Uma pesquisa tecnológica necessita de muitos subsídios científicos sobre questões fundamentais como:

1. Melhor conhecimento sobre o complexo enzimático da fruta e sua suscetibilidade à temperatura.
2. Identificação das principais antocianinas presentes na casca do camu-camu.
3. Investigar o motivo da grande diversidade na literatura técnica dos dados do conteúdo de vitamina C em camu-camu.

Essa pesquisa sobre armazenamento de camu-camu desidratado deve ser complementada considerando os seguintes aspectos:

1. Avaliar o efeito da temperatura e umidade na retenção de ácido ascórbico na casca de camu-camu.
2. Avaliar o efeito do oxigênio na preservação do ácido ascórbico na polpa desidratada.
3. Avaliar o efeito de armazenamento sobre antocianinas específicas.
4. Determinar as melhores condições de liofilização do camu-camu, sobretudo em relação a temperatura do meio de aquecimento, a fim de encurtar o tempo de processo.
5. Investigar outras formas de desidratação da polpa (como: secagem em espuma, secador de rolos, secagem do fruto seccionado com ar quente) e sua influência na retenção de vitamina C.

Considerando que, em termos nutricionais e econômicos, a prática comum de limitar o processamento e comercialização do camu-camu ao congelamento da polpa provavelmente será a tecnologia que prevalecerá nos próximos anos, e considerando que não se encontra estudos científicos sobre essa metodologia, sugere-se:

1. Levantar o Diagrama de Estado da polpa de camu-camu, enfatizando sobre-tudo, a curva de transição vítrea.
2. Avaliar a intensidade do tratamento térmico (branqueamento) necessária para a conservação de fatores de qualidade do camu-camu (polpa e casca).
3. Avaliar a necessidade da adição de conservantes químicos à polpa.
4. Avaliar a influência da adição de polímeros crio-protetores nas propriedades físicas da polpa de camu-camu, e seu efeito na manutenção de ácido ascórbico e antocianinas durante o armazenamento.
5. Avaliar os benefícios de uma concentração da polpa, antes de seu congelamento.

CAPITULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists). **Official methods of analysis**; edited by Sidney Williams. 14 ed. Arlington, USA, 1984, 1141p.
- ALCAIDE, L.J., FARRADAS, E.G., GONZALES, A.R. Estudio cinético de la liofilización de crema de leche, **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Física y Química**. V. 74, p. 134-40, 1978.
- ALCAIDE, L.J., LOBRAÑA, J.L. Influencia de las variables del proceso sobre el tiempo de secado por liofilización del zumo de zanahoria, **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Física y Química**, v. 79, n. 1. p. 101-107, 1983.
- ANDRADE, S.J. **Curvas de maturação e características nutricionais do camu-camu *Myrciaria dúbia* (H.B.K)Mc Vaugh cultivado em terra firme na Amazônia Central Brasileira**. Universidade Estadual de Campinas, Dissertação (Doutor em Ciências de Alimentos), 127p, 1991.
- ARAGÃO, C.G., IKEGAKI, M., SATO, H., OLIVEIRA, I.M., PARK, Y.K. Determination of ascorbic acid concentration in acerola and camu-camu fruits juice by ascorbate oxidase method. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. V.16, n. 2, p. 175-6, jul – set.1996.

- BENASSI, Jr. M. **Determinação das curvas de maturação das variáveis cítricas (*citrus sinensis* L. osbeck) pêra-rio, natal, valencia e hamlim.** Dissertação (Mestre) em Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 2001, 137P.
- BERTOLINI, A.C., **Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalol e citral microencapsulado com goma arábica por atomização,** Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Dissertação (Mestres em ciências da Nutrição), Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- BOBBIO, F.O., BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos.** 2ª edição, São Paulo: Varela, 1992a. 223p.
- BOBBIO, F.O., BOBBIO, P. A. **Química do processamento de alimentos.** Varela, 2ª edição, São Paulo, 1992b, 145p.
- BOTELHO, L. **Avaliação química da casca e cilindro central do abacaxi (*smooth cayenne*), visando seu aproveitamento na alimentação humana;** Dissertação (Mestre em Ciências de Alimentos), Universidade Federal de Lavras, 63p, 1998.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multilayers, **J. Am Chem. Soc.** v. 60, p. 309, 1938.
- CAEKENBERGHE, D.V., CORTES, V. **Freeze drying: Principles,** Dossier Review, Ann Med Milit Belg, 11(1): 14-16. 1997.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion.** 2 ed. Claredon Press Oxford, 1975. 414p.

CRUESS, W. V. **Produtos industriais de frutas e hortalizas**, Trad. H. Tavares.

São Paulo: Edgard Blucher, 1973, v.1-2.

De IBARZ, BARBOSA-CANOVAS, **Operaciones unitárias en la Engenharia de Alimentos**, Technomic Publ. Co, USA, 1999.

DEL VALLE, F. R. Efecto de la actividad del agua sobre la conservación de la calidad de los alimentos. In: **Seminario Latino Americano de Ciencia e Tecnología de Alimentos**. 4. Campinas, 1982.

DIB TAXI, A.M.C. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) Microencapsulado obtido através de secagem por atomização**, Dissertação (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, Campinas/SP. p.166, 2001.

FENEMA, O. R. **Food Chemistry**, p. 488, 1985.

FIEAM. (Federação de Industrias do Estado do Amazonas), www.fieam-amazonas.org.br , 2001.

FRANCIS, F.J. A new group of food colorants. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.3, p. 27-30, 1992.

FRANCO, G. **Tabela de composição química de alimentos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1986, 145p.

GENIN, N., RENÉ, F. Analyse du role de la transition vitreuse dans les procedes de conservation agro-alimentares. **J. Food Eng.**, v.26, p.391-408. 1995.

HALL, C. W. **Dictionary of Drying**. New York: Marcel Dekker Inc. 1979.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agriculture Engineering**. St. Joseph Michigan, v.33, n. 1, p. 29-32, 1952.

- INPA/CPCA (Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Coordenação de Pesquisas em Ciências Agronômicas), www.inpa.gov.br, 2000.
- JENNINGS T.A, and Duan H, "Calorimetric monitoring of lyophilization," **PDA J Pharm Sci Tech**, 49: 272-282, 1995.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, p. 15-24, 1968.
- LEME, Jr. J., FONSECA, H. e NOGUEIRA, J.N. Variação do teor de ácido ascórbico e beta caroteno em cerejas-das-antilhas (*Malpighia puniceifolia* L.) liofilizada. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición** 23 (2): 207-215, 1973.
- LOBRAÑA , J. I., VILLARÁN, M. C. The influence of pressure and temperature on freeze-drying in an adsorbent medium of establishment of drying strategies, **Food Research International**, v.30, n. ¾, p. 213-22, 1997.
- LOMAURO, C. J., BASKI, A. S., LABUZA, T .P. Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. **J. Food Science**, 50: 397-400, 1985.
- LUCAS, P., FREIRE, J. T., SILVEIRA, A. M. Influencia do congelamento na qualidade do sangue liofilizado. **Anais do XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, São Carlos, v.2, p. 586-593, 1997.
- MAPSON, L. M. Vitamins in fruits. In: HULME, A. C. (ed.) **The biochemistry of fruits and their products**. London, Academic Press, 1970, v.1., p.369-384
- MARKAKIS, P. Stability os antocyanins in food. In: **Antocyanins as Food Colors** (Markakis, ed.) Academic Press, New York, 1982. p. 163-181.

- MENDOZA, O., PICÓN, C., GONZALES, J. **Informe de la expedición de recolección de germoplasma de camu-camu (*Myrciaria dubia*) en la Amazônia peruana**. Informe Técnico No 11. Programa de Investigación en cultivos tropicales, INIA. Lima, 19p. 1989.
- MUJUNDAR, A.S, Handbook of Industrial drying, Edited by Arun S. Mujumdar, New York: M. Dekker, 1995.
- OFOLI, R. Y., KOMOLPRASERT, V. On the thermal modelling of foods in electromagnetics fields, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 12, p. 219-241, 1988.
- PHILLIPS, G.F., WOODROOF, J.G. Beverage acids, flavors, colors, and emulsifiers , In: PHILLIPS, G.F.; WOODROOF, J.G. (ed.) **Beverages: Carbonated and Noncarbonated**. Westport: AVI Publishing Company, 1974. chap. 5, p. 130-178.
- RODRIGUES, B. R., **Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu-camu (*Myrciaria dúbia*)**, Dissertação (Doutor em Tecnologia de Alimentos), 2002.
- ROMERO, P. L. M., MIGUEL, M. H., SPOGIS, N., KIECKBUSCH, T. G., Cinética de secagem de tomates em fatias pré-tratadas: Resultados preliminares, **Anais do XXV ENEMP Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos SP. 620-627,1997.**
- ROOS, Y. Charaterization of food polymers using state diagrams . **J. Food Eng.**, v.24, n.3, p. 339-360, 1995.

- RUIZ, A.G. **Espécies Frutales Nativas de la selva del Perú; Estudio Botánico y de propagación por semillas**. Lima, 1969. Tesis (Ingeniería Agronómica). Universidad Nacional Agraria.
- RUIZ, R.R. **Cultivo del camu-camu em Pucallpa**. Instituto Nacional de Investigación Agrária, Pucallpa, 24p. 1994
- SÁ, M. M., FIGUEIREDO, A.M., SERENO, A. M. Glass transition and state diagrams for fresh and processed apple. **Thermochimica Acta**, 329 (1999), 31-38
- SAES, L.A. Estação Experimental do Instituto Agrônômico, Pariquera, SP. Comunicação Pessoal. 2000.
- SANCHES-NIEVA, F. Extraction , processing, canning and keeping quality of acerola juice. **Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico**, v. 39, n.4, p. 175-183, 1955.
- SANTINI JR, R. HUYKE, A. S. Identification of the antocyanin present in the acerola which produces color changes in the juice on pasteurization and canning. **Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico**, v. 40,p. 171-178, 1956.
- SCHENZ, T.W. Glass transitions and product stability. An overview. **Food Hydrocolloids**, v.9, n.4, p. 307-315. 1995.
- SERENO, A. M. , MEDEIROS, G. L. Simplified model for the prediction of drying rates for foods. **J. Food Eng.**, 12 (1): 1-11, 1990.
- SILVA, J.A.A. Estação Experimental de Citricultura, Instituto Agrônômico, Bebedouro. Comunicação Pessoal. 2000

- SONDHEIMER, E., KERTESZ, Z. I. Participation of ascorbic acid in the destruction of anthocyanin in strawberries juice and model systems. **Food Research**, v. 18, n. 5, p. 475-479, 1953.
- SPIESS, W.E.L., WOLF, W.F. The results on the Cost 90 project on water activity. In: JOWITT, R (ed), **Physical Properties of Food**. London and New York: Applied Science Publishers, 1983, p.65-91.
- STARR, M. S., FRANCIS, F. J. Oxygen and ascorbic acids effect on relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice. **Food Technology**, v. 22, p. 1293, 1968.
- STRINGHETA, P. C. **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas de inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1991.138p. Dissertação (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas**
- SUAREZ, C., VIOLLAZ, P.E. Shrinkage effect on drying behavior of potato slab. **J. Food Eng.** 13(2): 103-114, 1991.
- TRINDADE, M.A., **Microencapsulação de ácido ascórbico e avaliação de sua funcionalidade na estabilidade da cor em produtos cárneos curados**, Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Dissertação (Mestre em Ciências da Nutrição), Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- UDDIN, M.S., HAWLADER, M.N e LIWEN, Z. An accelerated test model for ascorbic acid degradation in kiwifruits during drying, **Anais do IDS-2000** (CD-rom), Holanda, 2000.

- VAN DEN BERG, C., BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: Theoretical aspects, **Water Activity: Influence on Food Quality**, L.B. ROCHLAND and G.E. STEWART (ed) Academic Press, NY, 1981
- VARSEL, C. Citrus juice processing as related to quality and nutrition. In: NAGY, S. ATTAWAY, J.A. (ed.) **Citrus Nutrition and Quality**. American Chemical Society, 1980. p.225-271.
- VILLACHICA, L.H. **El cultivo del camu-camu (Mmyrciaria dubia H.B.K. Mc Vaugh) en la Amazonia Peruana**, Lima. TRATADO DE COOPERACIÓN AMAZÓNICA, 1997. 95p
- VILLOTA, R., HAWKES, J.G. Reaction kinetics in food systems, **Handbook of Food Engineering**, Marcel Dekker, New York, (39-144 p) 756p. 1992.
- ZAPATA, S. M., DUFOUR, J.B. Camu-camu (*Myrciaria dúbia*) (H.B.K) Mc Vaugh: Chemical composition of fruit. **Journal Science Food Agricultural**. V. 61, p. 349-51, 1993.
- ZOGZAS, N.P., MAROULIS, Z.B., MARINOS-KOURIS, D. Densities, shrinkage and porosity of same vegetables during air drying. **Drying Technology**, 12(7): 1653-1666, 1994.

APENDICE A

CAMU-CAMU CULTIVADO EM MIRANDÓPOLIS

Amostras de camu-camu cultivado pelo Sr. Luidi Shirakawa, em Mirandópolis, SP., e comercializado pela SOAGRO S.A., foram adquiridas na CEAGESP de São Paulo, SP., em abril de 2002.

A fruta foi analisada aproximadamente 30 horas após a colheita. O conteúdo de umidade encontrado está apresentado na Tabela A.1.

Tabela A.1. Umidade (BU) da fruta *in natura*, madura de vez

FRUTA INTEIRA (%, BU)	POLPA (%, BU)	CASCA (%, BU)
61,53±6,5	92,95±0,34	87,03±1,76

O conteúdo de ácido ascórbico encontrando na polpa foi 2072mg/100g de polpa, superior, portanto, ao material colhido em Registro, SP. Esse valor corresponde a 294mg de ácido ascórbico/g de massa seca (Tabela A.2).

O produto congelado e preparado para a liofilização apresentou um conteúdo de ácido ascórbico de 1818,2mg/100 de polpa com a mesma umidade. Esse valor corresponde a 257mg de ácido ascórbico/g de massa seca.

No produto liofilizado, o conteúdo de ácido ascórbico foi de 23986,8mg de ácido ascórbico/100g de pó, com umidade de 16,8%. Recalculando em base seca, observa-se novamente, que houve um ganho em ácido ascórbico, pois o liofilizado tem 288mg de ácido ascórbico/g de massa seca.

Tabela A.2. Teor de ácido ascórbico na polpa integral e liofilizada.

ÁCIDO ASCÓRBICO			
MEDIDAS	POLPA FRESCA	ANTES DA LIOF.	APÓS A LIOF.
mg/100g	2072,3±28,5	1818,2±10,5	23986,8±402,4
Mg/g massa seca	293,9±10,5	257,9±8,3	288,3±44,6

**PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O AJUSTE DA ISOTERMA DE
ADSORÇÃO DA POLPA**

X_e	a_w
0,04433	0,113
0,05152	0,226
0,06387	0,332
0,06638	0,438
0,06804	0,529
0,07885	0,753
0,1855	0,843
0,1903	0,903

**PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O AJUSTE DA ISOTERMA DE
ADSORÇÃO DA CASCA**

X_e	a_w
0,0398	0,113
0,0467	0,226
0,0531	0,332
0,0642	0,438
0,0789	0,529
0,1283	0,753
0,1632	0,843
0,1940	0,903