

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

ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
ASCÓRBICO NA SECAGEM DE ABACAXI EM
ATMOSFERA MODIFICADA

Paulo Henrique da Silva Santos

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

Dissertação 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
Dezembro – 2008

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

Sa59e Santos, Paulo Henrique da Silva
Estudo da cinética de degradação do ácido ascórbico
na secagem de abacaxi em atmosfera modificada / Paulo
Henrique da Silva Santos. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Maria Aparecida Silva.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Vitamina C. 2. Secagem de frutas. 3. Alcool. I.
Silva, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Degradation kinetics of L-ascorbic acid during drying of
pineapple under modified atmosphere

Palavras-chave em Inglês: Vitamin C, Drying of fruits, Ethanol

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Florência Cecília Menegalli, Theo Guenter
Kieckbusch

Data da defesa: 12/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Paulo Henrique da Silva Santos e aprovada em 12 de dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Maria Aparecida Silva'.

Prof. Dra. Maria Aparecida Silva - Orientadora



Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Florência Cecília Menegalli'.

Prof. Dra. Florência Cecília Menegalli



Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Theo Guenter Kieckbusch'.

Prof. Dr.Theo Guenter Kieckbusch

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, contemplando todas as alterações propostas pela banca.



Prof. Dra. Maria Aparecida Silva

Este trabalho é dedicado
às duas mulheres da minha
vida: mamãe e Prika.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares (pais, Pedro, tios, primos, primas, avós) e amigos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química e ao Instituto de Química da UNICAMP, pela infra-estrutura e pessoal oferecidos para o desenvolvimento do trabalho.

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido.

Aos meus amigos de laboratório Alice, Lia, Regina, Ambrósio, Sergio, Mônica, Grínia e Rodrigo pela companhia e colaboração ao longo desse período.

À Lene, pela paciência, conversas no banquinho, salgados na cantina, caronas, entre outros. Enfim, pela amizade.

À professora Cida por sua grande capacidade profissional e pessoal. Não apenas agradeço sua orientação, compreensão e paciência, como também admiro sua postura e exemplo profissional.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

“Man's mind, stretched by a new idea,
never goes back to its original dimensions”

Oliver Wendell Holmes

RESUMO

O processo convencional de secagem tem como principal objetivo a retirada de água do produto. Entretanto, na secagem de determinados alimentos como frutas, ocorre também a degradação de importantes nutrientes que devem obrigatoriamente estar presentes na alimentação humana. Dentre esses nutrientes está a vitamina C (ácido ascórbico) que além de evitar doenças como o escorbuto, desempenha no organismo a função de anti-oxidante biológico. Sendo assim, realizou-se um estudo da secagem de abacaxi com a modificação da atmosfera de secagem para se verificar a influência desta na cinética de degradação da referida vitamina. Esta matéria-prima (abacaxi) foi escolhida, por ser uma fruta tropical com significativa produção no Brasil e por possuir grande preferência do consumidor. Em uma etapa inicial, o estágio de maturação do abacaxi foi correlacionado com seu teor de sólidos solúveis, acidez titulável e conteúdo de vitamina C (ácido L-ascórbico). Em seguida, os experimentos de secagem ocorreram em um secador com recirculação do gás de secagem, onde a composição deste foi modificada pela adição de etanol. A modificação da atmosfera de secagem promoveu uma evaporação mais intensa de água, o que reduziu o tempo de secagem, e reteve maiores teores de ácido L-ascórbico no produto seco. Determinou-se a cinética de degradação do nutriente para uma das condições estudadas e o modelo de Weibull ajustou adequadamente os dados.

Palavras-chave: vitamina C, secagem de frutas, etanol.

ABSTRACT

The water removal is the main objective of drying processes. Nevertheless, degradation reactions of important nutrients can occur during drying of foodstuffs since the products are exposed to high temperature for a long period. Among them is vitamin C (ascorbic acid), which avoids diseases like scurvy and plays the role of biological anti-oxidant. Thus, the objective of this work was to study the degradation kinetics of ascorbic acid during the drying of pineapple in both a normal and a modified atmosphere. Pineapple was chosen since it is a tropical fruit with a large production in Brazil with great acceptance by the consumers. In the first step, the soluble solids content, the titrable acidity and ascorbic acid content was determined and correlated with the pineapple ripening stage. Secondly, the drying experiments were carried out in a tunnel dryer in which the atmosphere was modified by the addition of ethanol. The presence of ethanol in the drying atmosphere promoted a more intense water evaporation compared to the conventional process, which reduced drying time. Higher ascorbic acid retention was observed in sample dried under modified atmosphere. Moreover, the degradation kinetics of ascorbic acid during drying of pineapple was determined and Weibull model was applied to fit the data.

Keywords: vitamin C, fruit drying, ethanol.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------|
| RESUMO..... | xiii |
| ABSTRACT | xv |
| LISTA DE FIGURAS | xix |
| LISTA DE TABELAS | xxiii |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 3.1 Vitaminas..... | 5 |
| 3.1.1 Vitamina C..... | 6 |
| 3.1.1.1 Vitamina C – Aspectos fisiológicos | 7 |
| 3.1.1.2 Vitamina C – Fatores que afetam a estabilidade | 8 |
| 3.1.1.3 Estabilidade da vitamina C em alimentos | 11 |
| 3.2 Abacaxi..... | 13 |
| 3.3 Secagem de Sólidos | 17 |
| 3.3.1 Estudo da vitamina C na secagem | 18 |
| 3.4 Atmosfera Controlada e Atmosfera Modificada | 26 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 31 |
| 4.1 Abacaxi..... | 31 |
| 4.1.1 Preparação das amostras – Estudo da maturação | 31 |
| 4.1.2 Preparação das amostras – Experimentos de secagem | 32 |
| 4.2 Acidez Total Titulável..... | 34 |
| 4.3 Sólidos Solúveis | 34 |
| 4.4 Determinação do ácido L-ascórbico..... | 35 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1 Extração do ácido L-ascórbico | 36 |
| 4.4.1.1 Amostras Frescas | 36 |
| 4.4.1.2 Amostras Secas | 37 |
| 4.4.2 Determinação do ácido L-ascórbico | 37 |
| 4.5 Secagem em atmosfera normal e modificada | 38 |
| 4.5.1 Sistema de controle e aquisição de dados..... | 39 |
| 4.5.2 Experimentos de secagem | 40 |
| 4.5.3 Cinética de degradação do ácido L-ascórbico | 46 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 47 |
| 5.1 Estudo da composição do abacaxi em diferentes estádios de maturação | 47 |
| 5.2 Secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada | 53 |
| 5.2.1 Cinética de Secagem..... | 53 |
| 5.2.2 Retenção do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi | 68 |
| 5.2.2.1 Retenção do ácido L-ascórbico em abacaxi seco durante armazenagem | 75 |
| 5.2.3 Cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante a secagem..... | 79 |
| 6 CONCLUSÕES | 89 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 91 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 93 |
| APÊNDICE..... | 105 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Representação espacial do ácido ascórbico | 6 |
| Figura 2 | Fatores que afetam a degradação do ácido L-ascórbico | 9 |
| Figura 3 | Degradação do ácido L-ascórbico | 10 |
| Figura 4 | Isômeros do ácido ascórbico | 11 |
| Figura 5 | Cortador utilizado para padronização do diâmetro das amostras | 32 |
| Figura 6 | Suporte de parede fixa utilizado para padronização da espessura das amostras | 33 |
| Figura 7 | Obtenção das fatias de abacaxi para a secagem e caracterização | 33 |
| Figura 8 | Curva padrão de ácido L-ascórbico em solução de KH_2PO_4 0,01M, pH=2,59 | 38 |
| Figura 9 | Porta-amostra utilizado nos experimentos de secagem | 42 |
| Figura 10 | Esquema do aparato experimental utilizado na secagem | 42 |
| Figura 11 | Esquema das resistências elétricas no secador | 44 |
| Figura 12 | Temperatura e umidade relativa do período de armazenamento dos frutos – Estudo da composição ao longo da maturação | 47 |
| Figura 13 | Ácido L-ascórbico em abacaxi – Estudo da composição ao longo da maturação | 51 |
| Figura 14 | Cinética de secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada (0,5% v/v etanol) a 40°C para $X_f = 27\%$ (base úmida) | 56 |
| Figura 15 | Cinética de secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada (0,5% v/v etanol) a 60°C para $X_f = 27\%$ (base úmida) | 57 |
| Figura 16 | Diagrama de Pareto do planejamento proposto tendo o tempo de secagem como resposta, para $X_f = 27\%$ (base úmida) | 58 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 17 | Efeitos principais da temperatura, velocidade de ar e composição da atmosfera de secagem no tempo de secagem, para $X_f = 27\%$ (base úmida) | 59 |
| Figura 18 | Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada e a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 62 |
| Figura 19 | Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 63 |
| Figura 20 | Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada | 63 |
| Figura 21 | Taxas de secagem de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada a 40°C | 66 |
| Figura 22 | Taxas de secagem de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada a 60°C | 67 |
| Figura 23 | Retenção do ácido L-ascórbico em amostras de abacaxi secas em atmosfera normal e modificada a 40° e 60°C | 71 |
| Figura 24 | Diagrama de Pareto do planejamento proposto tendo a retenção de ácido L-ascórbico como resposta | 72 |
| Figura 25 | Efeitos principais da temperatura, velocidade de ar e composição da atmosfera de secagem na retenção do ácido L-ascórbico | 72 |
| Figura 26 | Abacaxi seco (40°C, 0,84 m/s, atmosfera normal): (a) imediatamente após a secagem e (b) armazenado em condições ambiente por 10 dias | 76 |
| Figura 27 | Cromatograma de uma solução de ácido L-ascórbico padrão em tampão fosfato | 77 |
| Figura 28 | Cromatograma da amostra de abacaxi antes da secagem e armazenagem (fresco) | 77 |
| Figura 29 | Cromatograma de uma amostra seca (40°C, 0,84m/s, atmosfera normal) analisada após a secagem | 78 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 30 | Cromatograma da amostra seca (40°C, 0,84m/s, atmosfera normal) e armazenada por 10 dias | 78 |
| Figura 31 | Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada | 80 |
| Figura 32 | Retenção do ácido L-ascórbico em abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada | 81 |
| Figura 33 | Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi e curva de ajuste (Modelo de Weibull) referentes aos ensaios realizados a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 84 |
| Figura 34 | Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi e curva de ajuste (Modelo de Weibull) referentes aos ensaios realizados a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada | 85 |
| Figura 35 | Resíduo vs. Valores preditos – Ajuste da cinética de degradação do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 86 |
| Figura 36 | Resíduo vs. Valores preditos – Ajuste da cinética de degradação do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada | 87 |
| Figura A1 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 40°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 117 |
| Figura A2 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 40°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 117 |
| Figura A3 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 40°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 118 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura A4 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 40°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 118 |
| Figura A5 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 60°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 119 |
| Figura A6 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 60°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 119 |
| Figura A7 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 60°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 120 |
| Figura A8 | Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 60°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida) | 120 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabela 1 | Composição química básica da polpa de abacaxi | 14 |
| Tabela 2 | Transformações bioquímicas de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> armazenado em condições ambientais e controladas (25-30°C e 60-70% UR) | 15 |
| Tabela 3 | Teor de ácido ascórbico em frutas frescas | 16 |
| Tabela 4 | Matriz de planejamento experimental dos experimentos de secagem de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> em atmosferas normal e modificada | 43 |
| Tabela 5 | Sistema de aquecimento do secador – ajuste para as condições estipuladas | 44 |
| Tabela 6 | Vazões de etanol líquido para a modificação da atmosfera de secagem (0,5% (v/v) de etanol | 45 |
| Tabela 7 | Transformações bioquímicas da polpa de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> durante a maturação | 49 |
| Tabela 8 | Experimentos de secagem de abacaxi | 55 |
| Tabela 9 | Ajuste dos dados experimentais de secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada – parâmetros e coeficientes de correlação obtidos | 65 |
| Tabela 10 | Teor de umidade, de ácido L-ascórbico e sólidos solúveis das amostras de abacaxi antes e após a secagem a 40°C em atmosfera normal e modificada | 69 |
| Tabela 11 | Teor de umidade, de ácido L-ascórbico e sólidos solúveis das amostras de abacaxi antes e após a secagem a 60°C em atmosfera normal e modificada | 70 |
| Tabela 12 | Parâmetros de ajuste dos dados de cinética de degradação do ácido L-ascórbico pelo modelo de Weibull | 86 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Tabela A1 | Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,42 m/s em atmosfera normal | 107 |
| Tabela A2 | Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,42 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) | 109 |
| Tabela A3 | Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 110 |
| Tabela A4 | Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) | 112 |
| Tabela A5 | Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,42 m/s em atmosfera normal | 113 |
| Tabela A6 | Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,42 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) | 114 |
| Tabela A7 | Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal | 115 |
| Tabela A8 | Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) | 116 |

1 INTRODUÇÃO

O hábito do consumo de frutas e hortaliças processadas tem aumentado bastante, motivado pela falta de tempo da população, pela praticidade oferecida pelos produtos e pela preocupação com o consumo de alimentos mais saudáveis.

Muito procuradas pelo seu conteúdo vitamínico, as frutas são importantes fontes de nutrientes como a vitamina C. As vitaminas, como no caso da vitamina C (ácido ascórbico), são substâncias orgânicas de pequeno peso molecular, que agem em pequenas doses, sem qualquer valor energético intrínseco; devem ser fornecidas ao organismo que é incapaz de assegurar sua biossíntese, a fim de promover o crescimento, manter a vida e a capacidade de reprodução dos animais superiores e do homem.

A vitamina C é um nutriente importante que, além de prevenir o escorbuto, pode inibir alguns tipos de desenvolvimento de cânceres *in vitro*, prevenir e/ou reagir com compostos tóxicos incluindo nitrosaminas e aumentar a resposta imunológica. Dessa forma, torna-se importante a preservação dessas propriedades nutricionais nos alimentos após sua industrialização. Dentre os métodos industriais de conservação de alimentos, a secagem constitui-se num dos métodos mais antigos de preservação. Esse processo baseia-se na remoção da água presente no alimento, no entanto em determinados alimentos como frutas, também acontece a degradação de nutrientes, como a da vitamina C.

A fim de se melhorar as condições do processo de secagem, a atmosfera modificada pode ser estendida a este processo, diminuindo ou evitando a perda de nutrientes essenciais ao metabolismo humano. A modificação de atmosfera, com controle ou não, tem sido aplicada na armazenagem de produtos, particularmente de vegetais, mas pode também ser utilizada na secagem, a fim de se produzir alimentos com qualidade nutricional e, até mesmo sensorial, superior aos dos alimentos submetidos aos processos convencionais.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho é o estudo da cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante o processo de secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada, com os objetivos específicos descritos a seguir:

a) Determinação do conteúdo de ácido L-ascórbico no abacaxi em diferentes estádios de maturação, correlacionando-o com os seus respectivos valores de sólidos solúveis e acidez titulável;

b) Estudo da secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada pela adição de etanol (0,5% v/v);

c) Determinação da curva de cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante o processo de secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada; e

d) Comparação da cinética de degradação do ácido L-ascórbico no abacaxi durante a secagem em atmosfera normal e modificada com modelos de cinética de degradação da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Levando em consideração que este trabalho trata do estudo da cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante o processo de secagem do abacaxi em atmosfera normal e modificada, a presente revisão apresenta os seguintes itens:

- Vitaminas
- Abacaxi
- Secagem de Sólidos
- Atmosfera Modificada e Controlada.

3.1 Vitaminas

Dentre os nutrientes essenciais ao organismo humano estão as vitaminas. As vitaminas são grupos de compostos orgânicos que não possuem funções estruturais, como as proteínas, e nem são fontes diretas de energia, como os carboidratos. (EINSTEIN, 1999).

As vitaminas tendem a ser substâncias específicas e agem em pequenas quantidades. As funções biológicas das vitaminas são características de cada composto, podendo atuar como cofatores de enzimas, como as vitaminas A, K, C; antioxidantes naturais, como as vitaminas C e E; cofatores em metabólicos de reações de óxido-redução, como a niacina e a riboflavina; hormônios, como as vitaminas D e A e cofator foto-receptivo na visão (vitamina A). (EINSTEIN, 1999).

Treze são os compostos nutricionalmente reconhecidos como vitaminas na alimentação humana. Divididos em dois grupos, as vitaminas são classificadas de acordo com sua solubilidade: lipossolúveis (vitaminas A, D, E e K) e hidrossolúveis (vitamina C e as do grupo B). (BALL, 2004).

Algumas vitaminas podem ser sintetizadas pelo organismo humano, como a vitamina D, ou podem ser produzidas por bactérias presentes no trato intestinal, como a vitamina K. No entanto, todas as demais vitaminas devem ser ingeridas ou complementadas através da alimentação, uma vez que suas sínteses não ocorrem de maneira suficiente. (BALL, 2004).

Presente nesse grupo está a vitamina C. Muitas espécies animais podem sintetizar a referida vitamina, no entanto, a espécie humana, assim como outros primatas, algumas espécies de morcegos e porcos, apresenta ausência da enzima gulonolactona oxidase, responsável por sua produção. (BALL, 1998).

3.1.1 Vitamina C

A vitamina C recebeu o nome de ácido ascórbico devido ao fato de prevenir e curar o escorbuto, uma das mais antigas doenças que afetam a humanidade. Presente significativamente em frutas e vegetais, a vitamina C ocorre naturalmente em alimentos sob duas formas: a forma reduzida (ácido L-ascórbico) e a forma oxidada (ácido L-desidroascórbico). Ambas as formas são fisiologicamente ativas uma vez que a forma oxidada do ácido é novamente reduzida a ácido L-ascórbico no corpo humano. (MOSER; BENDICH, 1991). A representação espacial da molécula de ácido ascórbico pode ser observada na Figura 1.

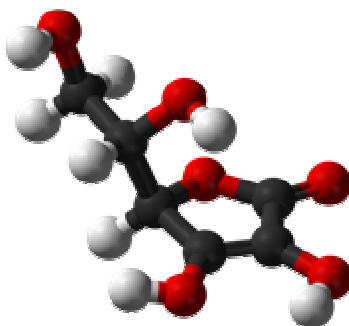


Figura 1 – Representação espacial do ácido ascórbico. (Os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio estão representados pelas esferas pretas, vermelhas e brancas, respectivamente).

3.1.1.1 Vitamina C – Aspectos fisiológicos

Além de sua principal função na prevenção de escorbuto, que resulta em fragilidade dos vasos sanguíneos e danos ao tecido conectivo, diversos trabalhos atribuem à vitamina C outros importantes papéis fisiológicos de síntese e de conversão de compostos. Ela é essencial nos processos de síntese de colágeno e L-carnitina e de conversão de dopamina em norepinefrina, substância que atua como neurotransmissor no sistema nervoso central. (REBOUCHE, 1991).

Outros trabalhos relacionam a ingestão de vitamina C com a redução do risco de doenças cardiovasculares e cânceres. Li e Schellhorn (2007) revisaram e analisaram criticamente diversos estudos que avaliaram o potencial efeito da referida vitamina. Segundo Balady et al. (2007), vários são os fatores que afetam o risco de doenças cardiovasculares, dentre eles a alimentação, o diabetes, a hipertensão e o consumo de tabaco. Block et al. (2001) e Liu et al. (2000) observaram que o consumo de frutas e vegetais reduz o risco de doenças cardiovasculares. Os primeiros autores sugeriram que esse efeito fosse atribuído à presença da vitamina C nesses alimentos.

Taniyama e Griending (2003) mostraram evidências de que danos oxidativos causados às moléculas biológicas por espécies de oxigênio reativo (ROS) são uma das principais causas de ocorrência das doenças cardiovasculares. Dessa forma, a vitamina C presente nos alimentos pode ter papel fundamental de proteção a essas moléculas contra tais danos.

As espécies de oxigênio reativo (ROS) podem modificar as moléculas de lipoproteína de baixa densidade (LDL), desencadeando seqüências de eventos que levam ao aparecimento e progressão de arteriosclerose e outras doenças cardiovasculares. Como essa modificação na molécula de LDL ocorre no início do processo de aparecimento da doença, a vitamina C pode se tornar uma interessante ferramenta de combate à arteriosclerose. (NISSEN et al., 2005).

Alem disso, devido à sua atividade anti-oxidante, a vitamina C pode regenerar a forma reduzida do tocoferol (vitamina E), que não apenas é considerada uma das principais vitaminas lipossolúveis, como também contribui

para a prevenção de doenças cardiovasculares. (NAGAOKA et al., 2007; KALIORA et al., 2006).

Outra doença que aflige parte da população mundial e que sua relação com a ingestão de vitamina C vem sendo estudada é o câncer. Cameron e Pauling (1976) e Cameron e Pauling (1978) ministraram doses de vitamina C em pacientes com câncer em estado terminal e observaram uma evolução no estado de saúde dos pacientes. Khaw et al. (2001) fizeram um estudo com a população de Norfolk (Reino Unido) e observaram que a mortalidade de homens com câncer estava inversamente relacionada com a concentração de ácido ascórbico em seus plasmas sanguíneos. Efeito inibitório da vitamina C também foi observado no desenvolvimento de cânceres in vitro por Wittes (1985).

Reforçando essa relação inversa entre o risco de câncer e a vitamina C, Steinmetz e Potter (1996) analisaram diversos trabalhos e concluíram que a ingestão de frutas e vegetais pode reduzir o risco de determinados tipos de cânceres. Esse efeito pode estar relacionado com compostos naturalmente presentes nesses alimentos, dentre eles a vitamina C.

De uma maneira geral, a vitamina C ainda previne e/ou reage com compostos tóxicos incluindo nitrosaminas (MOSER; BENDICH, 1991) e aumenta a resposta imunológica de indivíduos. (SZENT-GYÖRGYI, 1999).

3.1.1.2 Vitamina C – Fatores que afetam a estabilidade

O ácido L-ascórbico é uma substância cristalina de coloração branca e sem odor. Sua molécula é altamente polar e por isso é solúvel em soluções aquosas, levemente solúvel em etanol, ácido acético, acetonitrila e insolúvel em solventes de baixa polaridade. (GREGORY III, 1996). Em sua forma pura e cristalina, é estável à exposição ao ar, à luz e à temperatura ambiente por um período longo de tempo. (BALL, 1998). Em soluções aquosas e quando presente em alimentos, sua estabilidade está diretamente relacionada às condições de armazenagem e composição da solução ou matriz. O ácido L-ascórbico pode ser facilmente oxidado e degradado, dependendo de vários fatores como pH,

temperatura, luz e presença de enzimas, oxigênio ou catalisadores metálicos. (MOSER; BENDICH, 1991; SZENT-GYÖRGYI, 1999). A Figura 2 ilustra essa dependência.

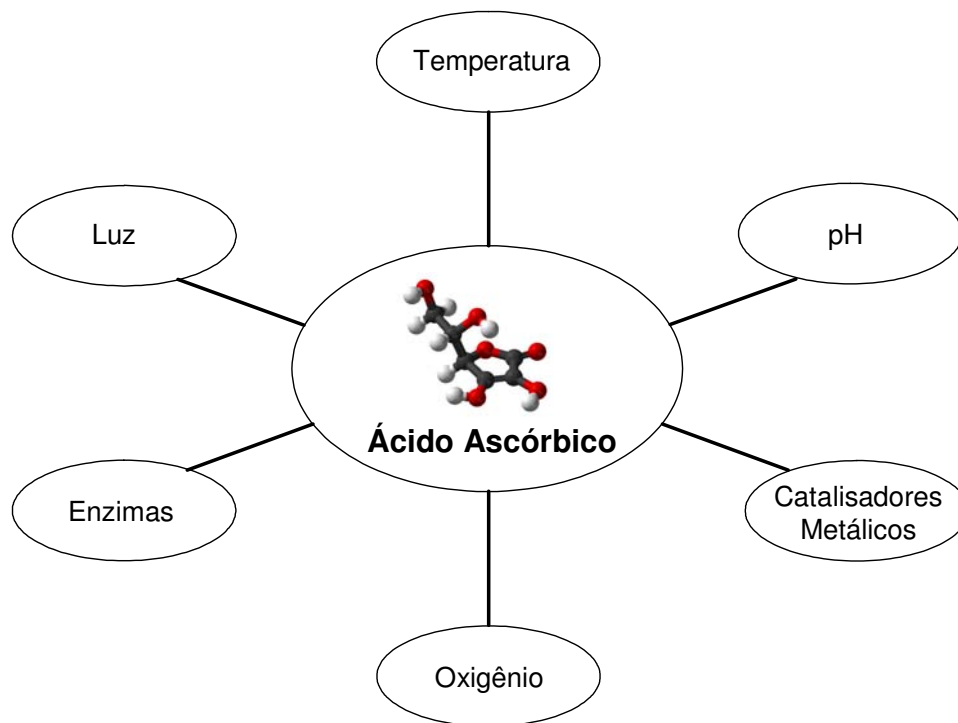


Figura 2 – Fatores que afetam a degradação do ácido L-ascórbico. Fonte: Santos e Silva (2008)

Dependendo das condições do meio, dois mecanismos de degradação podem ocorrer: aeróbico e anaeróbico. O mecanismo de degradação anaeróbico é complexo e ainda não é totalmente definido e compreendido. Este tipo de degradação é ainda considerado relativamente insignificante na maioria dos alimentos. Por outro lado, o ácido L-ascórbico pode ser facilmente oxidado a ácido L-desidroascórbico na presença de oxigênio. Sofrendo hidrólise e oxidação, o ácido L-desidroascórbico é transformado em compostos sem atividade fisiológica (Figura 3), degradando a vitamina de forma irreversível. (GREGORY III, 1996).

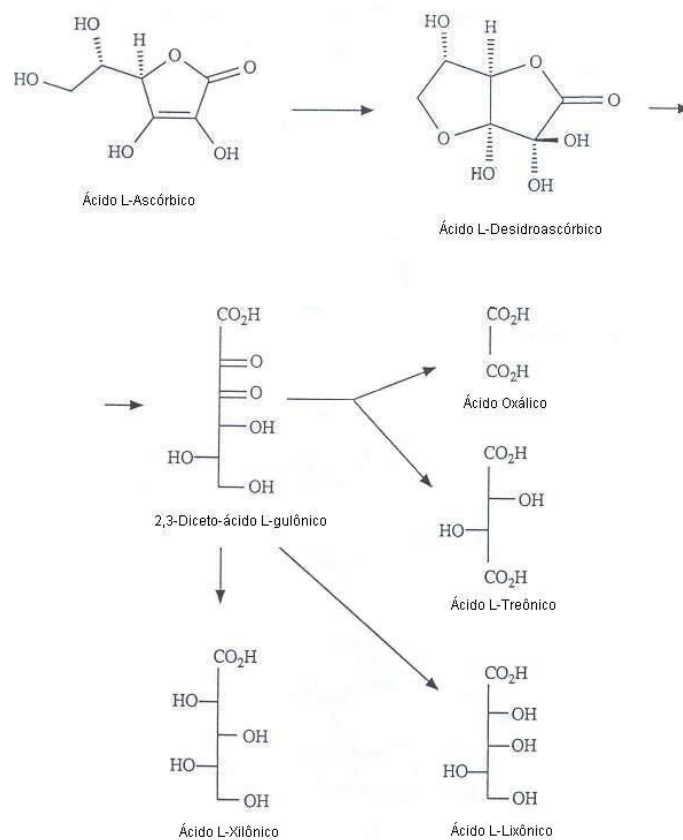


Figura 3 – Degradação do ácido L-ascórbico. Fonte: Moser e Bendich (1991).

Além disso, por possuir dois carbonos quirais, a molécula do ácido ascórbico possui quatro estereoisômeros (Figura 4). Além do ácido L-ascórbico, apenas o ácido D-araboascórbico, também conhecido como ácido eritórbico, possui atividade fisiológica de vitamina C. No entanto, a atividade deste último é cerca de 40-20 vezes menor do que a do ácido L-ascórbico. (MOSER; BENDICH, 1991).

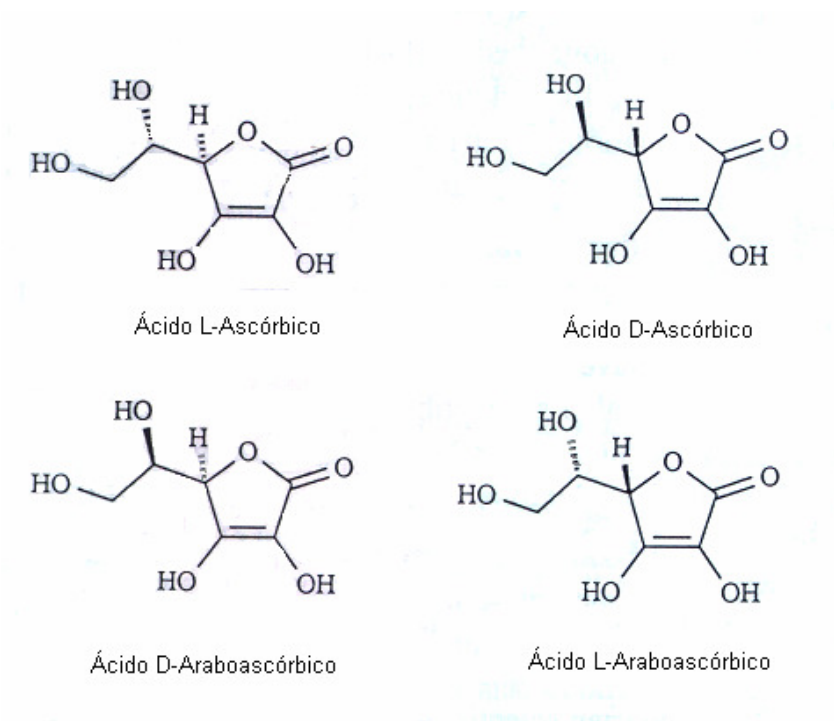


Figura 4 – Isômeros do ácido ascórbico. Fonte: Moser e Bendich (1991).

3.1.1.3 Estabilidade da vitamina C em alimentos

Diversos trabalhos que envolvem o armazenamento ou o processamento de alimentos têm sugerido que a reação de degradação da vitamina C segue uma cinética de primeira ordem (JOSLYN; MILLER, 1949; LEE; LABUZA, 1975; KIRK et al., 1977; LEE et al., 1977; RIEMER; KAREL, 1977):

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

onde: C : concentração de ácido ascórbico

t : tempo

k : constante de velocidade da reação

Além deste modelo, outros também vêm sendo aplicados e ajustados de forma a modelar o processo de degradação da referida vitamina. Singh et al. (1976) estudaram a oxidação do ácido ascórbico em um determinado alimento infantil durante seu armazenamento. Sob condições de baixa concentração de oxigênio, a degradação da vitamina não seguiu cinética de primeira ordem. Segundo Lin e Agalloco (1979), sob altas concentrações de oxigênio ou sob ausência deste, o modelo de primeira ordem se ajusta adequadamente. Por outro lado, se a concentração de oxigênio presente é baixa, pode-se assumir uma cinética de degradação de segunda ordem. Outro aspecto discutido e avaliado pelos respectivos trabalhos foi a influência da luz na reação de degradação do ácido ascórbico. A degradação foi mais intensa quando se aumentou a intensidade de luz em contato com o alimento. Esse efeito foi atribuído ao fato de que a luz é uma fonte de energia e, portanto, afeta a taxa de reação.

Outros parâmetros importantes que influenciam a degradação do ácido ascórbico em alimentos são a atividade de água e a temperatura. Lee e Labuza (1975) determinaram a degradação do ácido ascórbico em função da atividade de água (a_w). Variando a atividade de água entre 0,32 e 0,84, a maior taxa de degradação foi observada quando esta foi 0,84. De acordo com os autores, o mecanismo pelo qual a atividade de água controla a reação de degradação do ácido ascórbico é extremamente complexo. Este mecanismo pode possivelmente mudar dependendo da faixa de atividade de água estudada. Para valores elevados de atividade de água, o conteúdo de água do alimento pode diluir a concentração do ácido ascórbico, o que induziria uma baixa taxa de reação e degradação. No entanto, o aumento da atividade de água provoca uma redução da viscosidade da fase aquosa do produto, facilitando a difusão no meio. Esse efeito contribuiria para que a reação de oxidação ocorresse e conseqüentemente afetaria a degradação da vitamina.

3.2 Abacaxi

O abacaxi é uma planta originária do continente americano, sendo encontrado desde a América Central até o norte da Argentina. O centro de origem parece ter sido o Brasil central, de onde se disseminou para as demais regiões. Sua cultura tem sido feita principalmente em países tropicais e sub-tropicais. (GEIDA, 1971).

O abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr) é uma planta monocotiledônea, pertencente à família Bromeliaceae, apresenta inúmeras espécies, sendo as mais importantes, as que pertencem a dois gêneros: *Ananas* e *Pseudoananas*. (GEIDA, 1971). No Brasil existe uma série de cultivares, sendo que o Pérola apresenta um maior interesse comercial e o *Smooth Cayenne*, um interesse industrial. (SOUZA JR., 1971).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2008), a safra referente ao ano de 2007 produziu mais de 1.800.000 mil unidades de abacaxi em mais de 82 mil hectares de área plantada. A previsão para 2008 é que esse número seja maior que 2.000.000 mil frutos, um aumento esperado de quase 12%. Essa considerável produção coloca o Brasil como um dos maiores produtores mundiais do fruto.

Além de sua importância econômica, o abacaxi é uma fruta muito apreciada pelo seu aroma agradável e sabor refrescante e por suas qualidades nutricionais. (MEDINA et al., 1978). Segundo Giacomelli (1982), devido à sua exótica aparência, o abacaxi se tornou o “rei” dos frutos e um dos símbolos do clima tropical. Na Tabela 1 apresenta-se a composição química básica da polpa do abacaxi.

Tabela 1 - Composição química básica da polpa de abacaxi. (Fonte: TACO, 2006)

| Componentes | Quantidade (por 100g) |
|--------------|-----------------------|
| Umidade | 86,3 g |
| Carboidratos | 12,3 g |
| Proteínas | 0,9 g |
| Lipídeos | 0,1 g |
| Cálcio | 22mg |
| Cinzas | 0,4 g |
| Fibras | 1 g |
| Calorias | 48 kcal |

Nota: A soma dos componentes é maior do que 100 (sic), provavelmente devido a arredondamento dos valores.

A composição química do abacaxi, como de frutas de uma forma geral, é dependente da época em que é produzido, das condições climáticas da região e do grau de maturação. Discrepâncias encontradas na literatura entre valores de composição básica do fruto podem ser justificadas por essas razões e até mesmo pela diferença de porções do fruto analisadas.

Silva (1980) estudou as transformações físicas e bioquímicas do abacaxi *Smooth Cayenne* armazenado em condições ambientais controladas, assim como sob refrigeração, a fim de caracterizar o fruto. Os principais resultados referentes às transformações bioquímicas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Transformações bioquímicas de abacaxi *Smooth Cayenne* armazenado em condições ambientais e controladas (25-30°C e 60-70% UR)

| Tempo após colheita (dias) | Acidez (g/100ml) | Sólidos Solúveis (° Brix) | S.S./Acidez | Cor externa da casca |
|----------------------------|------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| 4 | 0,462 | 9,9 | 21,42 | Verde |
| 6 | 0,518 | 10,31 | 19,90 | 0,75 verde - 0,25 amarela |
| 8 | 0,599 | 9,87 | 16,47 | 0,75 verde - 0,25 amarela |
| 11 | - | 10,82 | - | 0,5 verde - 0,5 amarela |
| 13 | 0,755 | 12,69 | 16,81 | 0,5 verde - 0,5 amarela |
| 15 | 0,660 | 13,72 | 20,79 | 0,8 amarela - 0,2 laranja |
| 18 | 0,631 | 10,21 | 16,17 | 0,8 amarela - 0,2 laranja |
| 20 | 0,769 | 10,13 | 13,18 | 0,7 laranja - 0,3 amarela |
| 22 | 0,588 | 10,72 | 18,23 | 0,7 laranja - 0,3 amarela |

Fonte: Silva (1980)

Além da sua composição rica em água e açúcares, o abacaxi também se destaca pelo seu valor nutritivo. A polpa do fruto é composta por sais minerais (cálcio, fósforo, potássio, cobre, entre outros) e por vitaminas, como a vitamina C. Como comentado anteriormente, a composição da fruta é dependente de vários fatores, como cultivar, área de crescimento, grau de maturação, tempo após colheita e condições climáticas. Da mesma forma, o teor de vitamina C de um

alimento é influenciado por essas variáveis, as quais podem ser controladas pelo emprego de tecnologias adequadas. (ASSUNÇÃO, 2001).

No caso do abacaxi, seu teor de ácido ascórbico é também função da posição longitudinal do fruto. Porções próximas à coroa apresentam maiores teores de ácido ascórbico. À medida que as porções analisadas caminham na direção da base do fruto, a concentração do ácido ascórbico reduz linearmente. (RAMMALLO; MASCHERONI, 2004).

Na Tabela 3 estão apresentadas algumas frutas com seus respectivos teores de ácido ascórbico.

Tabela 3 – Teor de ácido ascórbico em frutas frescas

| Frutas | Ácido Ascórbico (mg/100g) | |
|---------|---------------------------|-------------|
| | USDA (2008) | TACO (2006) |
| Acerola | 1677,6 | 941 |
| Morango | 58,8 | 64 |
| Limão | 53 | - |
| Laranja | 53,2 | 48 |
| Abacaxi | 16,9 | - |
| Maçã | 4,6 | 2 |
| Banana | 8,7 | 6 |

Durante o processamento, além dos efeitos benéficos, como a melhora das características sensoriais e a destruição de componentes indesejáveis, ocorre também a diminuição do seu conteúdo vitamínico. Nesse caso, a Vitamina C é um dos nutrientes mais sensíveis à destruição quando submetida à condições adversas, promovendo assim alterações indesejáveis em seu teor. (OLLIVER, 1967). Embora a fruta fresca seja apreciada por muitos, ela é considerada um produto de baixo valor econômico. O processamento de frutas é uma forma de se

agregar valor ao produto. Por esta razão e pela partcidade oferecida, atualmente, grande parte dos alimentos consumidos é, de algum modo, processada.

3.3 Secagem de Sólidos

Em um material sólido contendo umidade, quando a água ou qualquer outro líquido é eliminado pelo mecanismo de vaporização térmica, o processo é conhecido por secagem. A condição necessária para ocorrer a secagem é de que o teor de umidade do material esteja acima do seu teor de umidade de equilíbrio em uma determinada umidade relativa e temperatura do ar de secagem. (KEEY, 1972).

Na secagem por ar quente, o processo pode ser dividido basicamente em três fases. Na primeira fase, onde ocorre o aumento da taxa de secagem, o material se ajusta às condições do agente secante, podendo sofrer variações positivas ou negativas de temperatura. No próximo período (período da taxa constante), a umidade transportada através dos poros do material é evaporada na superfície à temperatura de bulbo úmido. E, na terceira fase, tem-se a diminuição da taxa de secagem, onde a temperatura do material aumenta. Nesta última fase, a parte interna do material tem uma considerável quantidade de umidade e a parte externa apresenta-se seca. Esta parte externa tem usualmente uma alta resistência térmica, aumentando consideravelmente o tempo de secagem. Por fim, a velocidade de secagem aproxima-se de zero quando a umidade do material aproxima-se da umidade de equilíbrio com o gás. (KEEY, 1972).

Nos sólidos com estruturas fibrosas, como nos alimentos, o movimento do líquido ocorre principalmente por difusão através do sólido, pois esses materiais retêm a umidade como parte integral de sua estrutura, ou então a retêm no interior de fibras ou de poros delgados internos, sendo o movimento da umidade lento. Desde que as taxas de difusão são menores que o escoamento por gravidade ou por capilaridade, os sólidos nos quais a difusão controla o movimento do líquido tendem a ter períodos a taxa constante mais curtos, ou mesmo a secarem sem que haja um período de taxa constante perceptível. Pelas mesmas razões, o

primeiro período de taxa decrescente é muito reduzido, e a maior parte do processo de secagem é controlada pela difusão do líquido; isto é, a velocidade de secagem é controlada pela velocidade de difusão do líquido através do sólido. A maior parte da secagem ocorre no segundo período de taxa decrescente. (FOUST et al., 1980).

A secagem constitui-se num dos métodos mais antigos de preservação de alimentos utilizada pela humanidade desde a antiguidade. A preservação dos alimentos por desidratação ou secagem baseia-se no fato de que os microrganismos e enzimas necessitam de água para execução de suas atividades metabólicas. Quando o teor de água livre é reduzido, com conseqüente redução na atividade de água, inibe-se o crescimento microbiano e a atividade enzimática. Além disso, com a eliminação de água, ocorre redução de custos e espaços para embalagens e locais de estocagem, levando também à maior facilidade na distribuição e transporte em relação às matérias-primas originais. No entanto, esse processo pode promover alterações indesejáveis no alimento, como perda de voláteis, mudanças na cor e na textura e diminuição do valor nutricional. (LEWICKI, 2006; NIJHUIS et al., 1996).

Muito procuradas pelo seu conteúdo vitamínico, as frutas se tornam importantes fontes desses nutrientes. No entanto, durante o processamento desses alimentos, uma série de reações de degradação desses componentes podem ocorrer, resultando muitas vezes na diminuição do valor nutricional do produto final. Devido à característica dos processos convencionais de secagem, as vitaminas sensíveis ao calor, luz e oxigênio são as que mais sofrem variações de seu conteúdo. Dessa forma, muitos trabalhos têm utilizado a vitamina C como parâmetro de qualidade nutricional em produtos desidratados. (ROJAS; GERSCHENSON, 2001; KHRAISHEH et al., 2004).

3.3.1 Estudo da vitamina C na secagem

Diversos são os métodos de secagem aplicados a alimentos. Devido às características peculiares de frutas e vegetais, diferentes métodos de secagem

podem ser utilizados em busca de produtos com qualidade nutricional e sensorial superiores. Santos e Silva (2008) revisaram e analisaram uma série de trabalhos que estudaram o efeito de diferentes métodos de secagem de frutas e vegetais no conteúdo de vitamina C do produto final. Dentre esses métodos podem ser citados os seguintes processos: secagem natural, secagem convectiva, secagem por microondas, liofilização, *spray drying*, entre outros. Alguns desses trabalhos serão discutidos na presente revisão.

Por se tratar de um dos métodos de secagem mais utilizados em países tropicais e sub-tropicais e devido ao seu baixo custo de processo, muitos autores estudaram o comportamento da vitamina C em frutas e vegetais na secagem natural. Negi e Roy (2000) observaram que a retenção da vitamina C em folhas de amaranto, feno-grego e beterraba não é apenas dependente do produto submetido ao processo, mas também das condições de secagem. Os autores verificaram que a exposição direta ao sol ou a secagem à sombra promovem variações na retenção da vitamina C nos produtos secos.

Além disso, outras variáveis podem influenciar a retenção da vitamina C na secagem natural. El-Beltagy et al. (2007) estudaram não apenas a influência de diferentes pré-tratamentos à secagem solar na retenção de vitamina C, como também, verificaram a influência da área superficial exposta às condições de secagem. Os autores concluíram que o aumento da área superficial promove um aumento na perda da referida vitamina durante o processo de secagem. Isso pode ter ocorrido devido à alta sensibilidade desta vitamina à luz.

Outro método comum na secagem de alimentos é a secagem convectiva. Diferentes tipos de frutas e vegetais vêm sendo submetidos ao processo de secagem e, em muitos deles, a retenção de vitamina C se apresenta como objeto de estudo. Alguns desses trabalhos apenas verificaram os conteúdos de vitamina C do alimento antes e após a secagem, enquanto outros estudaram a cinética de degradação da vitamina ao longo do processo.

De uma maneira geral, os valores de retenção da vitamina C nos alimentos são altamente dependentes do produto e das condições de secagem. Goula e Adamopoulos (2006) e Zanoni et al. (1999) determinaram a retenção da

vitamina C na secagem convectiva de tomates e, em ambos os casos, o valor obtido foi de cerca de 10% ou ainda menor. Os experimentos foram realizados a 80°C e 110°C e o teor de umidade final das amostras analisadas cerca de 10%. Zanoni et al. (1999) ainda verificaram a influência da temperatura na degradação da vitamina. Quando as amostras atingiram o teor de umidade de aproximadamente 47-45%, a retenção no produto submetido à 80°C era cerca de 62%, enquanto que a amostra submetida a 110°C já havia atingido 100% de perda.

Kerkhofs et al. (2005) também estudaram a secagem convectiva de tomates. Nesse caso, utilizando um secador de convecção forçada e temperatura de 42°C, os autores investigaram a retenção da vitamina C em três diferentes cultivares do fruto. Os valores de retenção referentes a cada um dos cultivares diferiram entre si, chegando a valores altos como no caso dos cultivares Aranka (98%) e Encore (89%). No cultivar Flavourine, a retenção foi de 25%, valor maior do que o dobro do encontrado por Goula e Adamopoulos (2006) e Zanoni et al. (1999). Vale ressaltar que além da diferença entre as temperaturas de secagem, os teores de umidade final das amostras também foram diferentes. No trabalho em que a retenção foi maior, os teores de umidade dos cultivares variaram entre 28,5 e 17,9% (base úmida).

Retenção significativa também foi observada na secagem convectiva de cebola (ADAM et al., 2000) e kiwi (UDDIN et al., 2000). Utilizando temperatura de 60°C e tendo como referência o teor de umidade final da amostra de 5% (base úmida), o maior valor de retenção da vitamina C encontrado nas amostras de cebola foi de 88%.

Uddin et al. (2000), que estudaram a degradação da vitamina C durante a secagem de kiwi, reportaram valores de retenção superiores a 85%. Além disso, os autores discutiram o efeito combinado das variáveis tempo e temperatura na retenção do nutriente. Quatro diferentes temperaturas (40, 50, 60 e 80°C) foram utilizadas, sendo 60°C a condição considerada ótima para a retenção da vitamina. Temperaturas inferiores a 60°C induziram uma baixa taxa de degradação do composto, porém durante um período de tempo mais extenso. O inverso ocorreu quando a temperatura aplicada foi de 80°C. Por mais que o tempo de exposição

às condições de secagem tenha sido mais curto, a elevada taxa de degradação predominou. Portanto, o resultado apresentado por esse trabalho reforça o fato de que, não apenas a temperatura ou o tempo de secagem deve ser tomado como parâmetro de análise na retenção da vitamina C mas, sim, a combinação entre eles.

Villota e Karel (1980) mostraram que a degradação do ácido ascórbico é dependente da umidade e da temperatura durante o processo de secagem. Com o objetivo de prever a retenção do ácido ascórbico durante a secagem, um sistema modelo foi utilizado e um modelo matemático foi desenvolvido em função do teor de umidade, temperatura e tempo. Este modelo foi usado para simular a retenção da vitamina durante o processo e, além disso, dados experimentais foram comparados com os obtidos teoricamente. Nesse estudo, a degradação do ácido ascórbico apresentou uma cinética de primeira ordem. Observou-se também que o efeito da umidade foi predominante no início da secagem. À medida que o processo evoluiu, a temperatura passou a ser o principal fator. O mesmo modelo de cinética foi utilizado por Mishkin et al. (1983) e Mishkin et al (1984) para a obtenção das condições ótimas de secagem visando a minimização da perda do ácido ascórbico.

A degradação do ácido ascórbico também foi descrita pelo modelo de cinética de primeira ordem durante a secagem de batata (McMINN; MAGEE, 1997; KHRAISHEH et al., 2004), abacaxi (RAMALLO; MASCHERONI, 2004), rosa-mosqueta (ERENTURK et al., 2005), goiaba (SANJINEZ-ARGANDOÑA et al., 2005), tomate (GOULA; ADAMOPOULOS, 2006), kiwi (UDDIN et al., 2000; ORIKASA et al., 2008) e páprica (DI SCALA; CRAPISTE, 2008).

Goula e Adamopoulos (2006) verificaram a influência do teor de umidade na taxa de reação de degradação do ácido ascórbico. O gráfico construído a partir de valores da constante de reação (k) e dos teores de umidade das amostras mostrou que a taxa de reação eleva-se com a redução do teor de umidade na faixa entre 95-65% (base úmida). Quando o teor de umidade da amostra se aproxima de 65-70% (base úmida), a taxa atinge o valor máximo, assumindo uma tendência decrescente para teores de umidade inferiores a 65%. Este comportamento foi justificado tendo como base o mecanismo de degradação

comentado anteriormente (LEE; LABUZA, 1975). O aumento da taxa de reação, quando o teor de umidade variou de 95% para 65%, foi atribuído ao aumento da concentração do ácido ascórbico na amostra devido à redução da quantidade de água presente em solução. Quando esse mesmo teor atinge 65-70%, a taxa de reação decresce devido ao aumento da viscosidade da fase aquosa ou ainda à precipitação de compostos reativos, o que afeta a difusão no sistema e reduz a degradação.

Vale ressaltar que os resultados acima não foram obtidos através de experimentos de secagem, mas sim por meio de aquecimento de amostras de polpa de tomate a diferentes temperaturas. Para o estudo da influência do teor de umidade na degradação do ácido ascórbico, foram usadas amostras com diferentes teores de umidade.

Goula e Adamopoulos (2006) também determinaram a cinética de degradação do ácido ascórbico durante a secagem do fruto (metades). Esta foi correlacionada com o modelo matemático proposto a partir dos dados obtidos com a polpa do fruto. Para que o modelo se ajustasse aos dados experimentais de secagem, fez-se necessário o uso de um fator de correção, pois segundo os autores a degradação no fruto ocorre de forma mais intensa.

A influência do conteúdo de água na degradação do ácido ascórbico também foi relatada por Khraisheh et al. (2004). O comportamento de degradação do ácido ascórbico durante o processo de secagem foi estudado em amostras de batata. Nesse caso, a taxa de degradação no início do processo foi baixa, seguindo uma tendência crescente à medida que o processo evoluiu. O aumento da degradação resultante da redução do teor de umidade do material foi relacionado com a concentração do ácido, a qual tende a aumentar com a evaporação de água do produto. A baixa taxa de degradação observada no início da secagem deve-se também à integridade estrutural da amostra. Segundo os autores, o tecido intacto do vegetal no início do processo atua como agente protetor em relação a componentes oxidativos da própria célula.

Outro fator significativo que afeta a degradação e, conseqüentemente a retenção do ácido ascórbico durante a secagem de alimentos, é a temperatura.

Alguns trabalhos utilizaram a equação de Arrhenius para ajustar e avaliar essa relação. (MCMINN; MAGEE, 1997; ORIKASA et al., 2008). Maiores valores de taxa de reação foram observados quando o processo ocorreu em temperaturas mais elevadas, como relatado por Orikasa et al. (2008) que estudou a degradação do ácido ascórbico em kiwi. A taxa de reação determinada quando a temperatura de processo foi de 70°C correspondeu a mais de três vezes o valor encontrado quando esta foi 40°C.

A aplicação de outros modelos que até então eram comumente aplicados em processamento de alimentos vem sendo estendidos ao ajuste da cinética de degradação do ácido ascórbico na secagem. O modelo TDT (Eq. 2) (FRÍAS; OLIVEIRA, 2001), que relaciona a cinética de degradação com o teor de umidade do material, e o modelo Williams-Landel-Ferry (WLF) (Eq. 3) (FRÍAS; OLIVEIRA, 2001; NICOLETI et al., 2007), comumente utilizado para descrever determinadas propriedades de alimentos aplicando o conceito de transição vítrea, são exemplos dessas extensões.

$$\log \frac{C}{C_0} = - \int_0^t \frac{10^{\frac{T(t)-T_r}{z(w)}}}{D_r(w)} dt \quad (2)$$

onde C corresponde à concentração de ácido ascórbico num determinado tempo t, C₀ é a concentração inicial de ácido ascórbico, $D_r(w) = \sum_{i=0}^n D_{ri} w^i$, $z(w) = \sum_{j=0}^{n'} z_j w^j$, w o conteúdo de água e z e D_r são funções ajustadas a partir do conteúdo de água.

$$\log \frac{C}{C_0} = - \int_0^t \frac{10^{\frac{C_1 C_2 (T-T_r)}{[C_2+(T_g-T_r)][C_2+(T-T_g)]}}}{D_r} dt \quad (3)$$

onde C é a concentração do ácido ascórbico no tempo t, C₀ é a concentração inicial de ácido ascórbico, T_g corresponde a temperatura de transição vítrea, T a temperatura e T_r a temperatura de referência.

Além dos modelos já apresentados, o modelo de Weibull (Eq. 4) é outro que pode ser utilizado para descrever a cinética de degradação do ácido ascórbico. Silva et al. (2005) e Marfil et al. (2008) utilizaram-no para ajustar seus dados experimentais obtidos da secagem de camu-camu e tomate, respectivamente.

$$\frac{C}{C_0} = \exp[-(t / \alpha)^\beta] \quad (4)$$

onde C é a concentração de ácido ascórbico no tempo t, C₀ a concentração inicial do mesmo ácido, α a constante da taxa de reação (min⁻¹) e β parâmetro de ajuste.

Verifica-se que não apenas as condições de secagem podem afetar a retenção do ácido ascórbico no produto submetido à secagem. Diversas variáveis influenciam esta reação fazendo com que esse fenômeno seja complexo. Durante a secagem, além das variáveis de processo, a composição química e a estrutura física do produto se alteram ao longo do tempo. Por isso, estudos que visam a melhoria dos processos convencionais de secagem são válidos, principalmente aqueles que estão diretamente relacionados com a qualidade nutricional e sensorial do produto final.

Na tentativa de melhorar os processos convencionais de secagem de frutas e vegetais, alguns estudos mostram alternativas antes e durante o processo. Desidratação a vácuo (SHITANDA; WANJALA, 2006), desidratação osmótica (ISLAM; FLINK, 1982; VIAL et al., 1991; RAOULT-WACK, 1994;), liofilização (VANAMALA et al., 2005; CHANG et al., 2006; MARQUES et al., 2006; MARQUES et al., 2007), secagem por infravermelho (KARATAS; KAMIŞLI, 2007; TIMOUMI et al., 2007), secagem por microondas (KHRAISHEH et al., 2004; OZKAN et al., 2007), *refractance window*TM (ABONYI et al., 2001) e secagem com

vapor superaquecido a baixa pressão (THOMKAPANICH et al., 2007) são exemplos dessas tentativas.

Liofilização é um processo de desidratação em que a água do material é removida por sublimação. Devido à baixa temperatura de processo e conseqüente ausência de água no estado líquido, diversas reações de degradação são retardadas, melhorando assim a qualidade do produto final. (RATTI, 2001). É por isso que muitas vezes esse método de secagem é utilizado como referência para comparação com os demais. (STRALSJO et al., 2003). Valores de retenção acima de 90% foram obtidos na secagem de tomates (CHANG et al., 2006), pimentas (MARTÍNEZ et al., 2005) e goiabas vermelhas (NOGUEIRA et al., 1978). A grande desvantagem dessa técnica está em seu custo operacional, que o caracteriza como o processo de desidratação mais caro dentre os demais. (RATTI, 2001).

Devido às características do processo de secagem com vapor superaquecido a baixa pressão (LPSSD), esta é mais uma técnica que pode oferecer vantagens, quando comparada a processos convencionais de secagem, tendo a retenção de componentes sensíveis ao calor como parâmetro de avaliação. Por esse motivo, Kongsoontornkijkul et al. (2006) avaliaram o efeito de diferentes métodos de secagem, dentre eles o LPSSD, na retenção da vitamina C em uma fruta oriunda do sudeste asiático (*Indian gooseberry*). Todas o ensaios de secagem foram feitos à 75°C e as amostras secas apresentaram o mesmo teor de umidade final. Embora o método LPSSD tenha requerido um maior tempo de processo, comparado com o processo de secagem convencional e a vácuo, proporcionou a maior retenção da vitamina no produto seco. Esse resultado foi atribuído ao fato de que o método LPSSD promove um ambiente de baixa concentração de oxigênio próximo à amostra, reduzindo a degradação aeróbica da vitamina C.

Thomkapanich et al. (2007), que também estudou o processo LPSSD, reportaram conclusões semelhantes às obtidas por Kongsoontornkijkul et al. (2006). Seu estudo avaliou o efeito do processo intermitente LPSSD e o comparou com o processo de secagem a vácuo. Nesse caso, a utilização do processo intermitente ao invés do processo contínuo teve como objetivo aumentar a eficiência energética do LPSSD. Para avaliação dos métodos investigados,

diversos parâmetros de qualidade foram analisados, dentre eles a retenção da vitamina C. A maior retenção foi observada nas amostras submetidas ao processo LPSSD e, da mesma maneira, esse resultado foi atribuído às condições de baixa concentração de oxigênio em que a amostra é exposta.

Outro procedimento que vem sendo adotado com o objetivo de se modificar as propriedades de um material seco é a modificação e o controle da atmosfera de secagem a partir do uso de gases inertes ou de fluidos.

3.4 Atmosfera Controlada e Atmosfera Modificada

Os conceitos de atmosfera modificada e atmosfera controlada são comumente utilizados na tecnologia pós-colheita de alimentos perecíveis como frutas e vegetais. No método de armazenamento denominado “atmosfera controlada” (AC), além da baixa temperatura, os frutos são expostos a concentrações inferiores de O₂ e superiores de CO₂, em relação àquelas encontradas no ar. Essa técnica é utilizada tendo em vista que no metabolismo respiratório dos frutos ocorre consumo de O₂ e liberação de CO₂; isso sugere que a alteração da concentração desses gases ao redor e no interior do fruto afeta a velocidade de seu metabolismo e, assim, é possível diminuir a taxa respiratória e prolongar a conservação de frutos. Nesse caso, a atmosfera que envolve o produto é constantemente controlada. (SINGH; GOSWAMI, 2006).

Na atmosfera modificada (AM), a concentração dos gases sobre o fruto também não segue a composição normal do ar, no entanto, ela não é constantemente controlada. A modificação da atmosfera no interior da embalagem pode ser passiva, resultante do balanceamento entre a permeabilidade do filme utilizado e a respiração do produto, pela qual há consumo de O₂ e liberação de CO₂. (KADER et al., 1989).

A modificação da atmosfera também pode ser aplicada ao processo de secagem através da incorporação de aditivos voláteis ao gás secante. Esta técnica tem sido utilizada para melhorar a qualidade de produtos submetidos a este processo. Sendo assim, Tietz e Schlünder (1993) estudaram o efeito da

adição de isopropanol no ar durante a secagem de papel. O álcool que se condensou na superfície do material reduziu a tensão superficial da umidade do papel, diminuindo as forças capilares de interação entre as fibras, criando menos ligações entre elas e resultando num papel mais macio.

Schultz e Schlünder (1990) estudaram a influência da adição de etanol na atmosfera de secagem sobre a formação de uma crosta na superfície da amostra, durante a secagem de amostras sólidas cilíndricas umedecidas com solução aquosa de cloreto de sódio. Verificaram que a adição de álcool na atmosfera de secagem fez com que a formação da referida crosta ocorresse mais rapidamente, comparada à secagem convencional. Segundo esses autores, isso ocorreu pelo fato do álcool condensar na superfície da amostra fazendo com que o sal se cristalizasse mais rapidamente devido à sua baixa solubilidade em álcool. Pelo mesmo motivo, obtiveram-se cristais de tamanhos reduzidos e, por fim, uma crosta mais permeável.

Estendendo-se a modificação da atmosfera de secagem para produtos alimentícios, Morais (2005) estudou a retenção de aroma de abacaxi. Através da secagem de um sistema modelo (MORAIS; SILVA, 2005) e de amostras da própria fruta, verificou-se a influência da presença do etanol disperso no gás secante. A modificação da atmosfera de secagem afetou não somente a perda de umidade do material como também os compostos voláteis presentes na fruta, responsáveis pelo seu aroma característico (MORAIS et al., 2006; BRAGA, 2007).

Para comparar a perda do composto 6-gingerol durante diferentes processos de secagem, Hawlader et al. (2006)^a submeterem fatias de gengibre indiano à secagem em um secador com bomba de calor em atmosfera normal e modificada com nitrogênio ou dióxido de carbono, à secagem a vácuo e ao processo de liofilização. O uso da atmosfera modificada, quando comparado com o processo em atmosfera normal, resultou em um aumento da difusividade efetiva e em uma maior retenção do composto investigado. A retenção do 6-gingerol durante a secagem em atmosfera modificada foi maior do que a obtida no processo de liofilização, processo que muitas vezes é tomado como referência na manutenção da qualidade em alimentos desidratados.

Além de compostos voláteis e óleo essencial, propriedades físicas e nutricionais de alimentos estão sendo investigadas durante o processo de secagem em atmosfera modificada. Hawlader et al. (2006)^b determinaram a porosidade, a cor e a capacidade de hidratação de amostras de maçã, goiaba e batata desidratadas em um secador com bomba de calor, sob atmosfera normal e modificada. A aplicação do gás inerte (nitrogênio ou dióxido de carbono) na secagem fez com que o produto seco apresentasse uma estrutura menos rígida e mais porosa, o que facilita reidratação do mesmo. Além disso, o escurecimento nessas amostras ocorreu de forma mais amena.

Ramesh et al. (2001) e Ramesh et al. (1999) utilizaram condições de baixa concentração de oxigênio (com a adição de nitrogênio) na secagem de páprica. No primeiro trabalho, o uso da atmosfera modificada promoveu um aumento na taxa de secagem e nos coeficientes de difusão de massa e calor. Dentre os parâmetros avaliados pelos autores (intensidade da cor vermelha, tocoferol, carotenóides e vitamina C), apenas a vitamina C foi significativamente afetada por essa modificação. Redução na perda da vitamina também foi observada no segundo trabalho. Nesse caso, a secagem de páprica, previamente branqueada, em atmosfera modificada reduziu a perda da vitamina em 13%. Esse resultado pode ser atribuído à reduzida concentração de oxigênio, o que previne a oxidação e conseqüente degradação do nutriente.

Efeito semelhante foi observado por Erenturk et al. (2005) no estudo da perda da vitamina C na secagem de rosa-mosqueta. Variando a porcentagem de gás carbônico da atmosfera de secagem, as amostras foram secas sob diferentes condições de gás secante. A partir dos teores iniciais e finais de vitamina C da fruta, determinaram-se a retenção do nutriente no produto seco. Os autores observaram que o aumento da concentração de oxigênio na atmosfera de secagem promoveu um aumento na perda da vitamina C. A maior retenção foi obtida quando a amostra foi exposta a uma atmosfera composta por dióxido de carbono puro. Comparado com o processo convencional, a perda pôde ser reduzida em 13%.

Estudando a secagem de mamão e goiaba, Hawlader et al. (2006)^c também observaram o efeito positivo da aplicação de uma atmosfera inerte na

retenção da vitamina C. Seus experimentos foram realizados em um secador com bomba de calor sob atmosfera normal e modificada (pela adição de nitrogênio ou dióxido de carbono). Quando os gases inertes foram utilizados no processo, independentemente do produto analisado, a retenção da vitamina C foi maior nas amostras submetidas ao processo em atmosfera modificada. Além disso, as amostras secas na presença de dióxido de carbono apresentaram maiores teores da vitamina do que aquelas secas na presença de nitrogênio. Os autores comentaram que essa diferença pode estar relacionada às diferentes taxas de secagem apresentadas pelos dois processos.

Esses trabalhos apresentados mostram o potencial da aplicação da modificação da atmosfera em processamentos de alimentos e, em particular, na secagem.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Abacaxi

Para a realização deste trabalho, foram utilizados abacaxis do cultivar *Smooth Cayenne* (*Ananas comosus* L. Merr) obtidos no comércio da Região de Campinas-SP.

4.1.1 Preparação das amostras – Estudo da maturação

A fim de se determinar o estágio de maturação ideal para a realização dos experimentos de secagem, cerca de 30 abacaxis foram adquiridos diretamente do CEASA/Campinas e analisados ao longo de 22 dias. Durante esse período, as condições ambientais do local de armazenagem (temperatura e umidade relativa) foram registradas. Para não haver grandes variações entre os frutos utilizados nesse estudo preliminar e dos que seriam utilizados nos experimentos de secagem, buscou-se no CEASA-Campinas (Centrais de Abastecimento de Campinas S. A.) o fornecedor de abacaxis que atende a região comercial de Barão Geraldo, local onde seriam realizadas as compras da matéria-prima.

A análise das frutas em diferentes estágios de maturação foi baseada nos dias subseqüentes à colheita. Como não era possível realizar a colheita direta no produtor, o estudo foi baseado nas informações fornecidas pelos produtores e distribuidores do produto. A caracterização do fruto foi baseada no estudo de Silva (1980). Determinaram-se os valores de sólidos solúveis, acidez titulável, teor de umidade e, adicionalmente, teor de ácido L-ascórbico.

4.1.2 Preparação das amostras – Experimentos de secagem

Para a realização dos experimentos de secagem, eliminou-se a coroa e descartou-se o miolo central dos frutos submetidos ao processo. Com o auxílio de um cortador (Figura 5) e um suporte de parede fixa (Figuras 6), ambos desenvolvidos no LPS/FEQ (Laboratório de Processos Sólido-fluido), obtiveram-se fatias uniformes com 5,0 mm de espessura e 100 mm de diâmetro. Como comentado no capítulo 3, a concentração do ácido L-ascórbico no fruto varia de acordo com a posição longitudinal do mesmo. A fim de excluir esta variável do presente estudo, todas as análises foram feitas de amostras da porção central do fruto (Figura 7). No estudo da caracterização da matéria prima ao longo da maturação, os abacaxis foram cortados transversalmente (porção central) e a fatia analisada correspondeu à fatia superior da porção.



Figura 5 – Cortador utilizado para padronização do diâmetro das amostras.

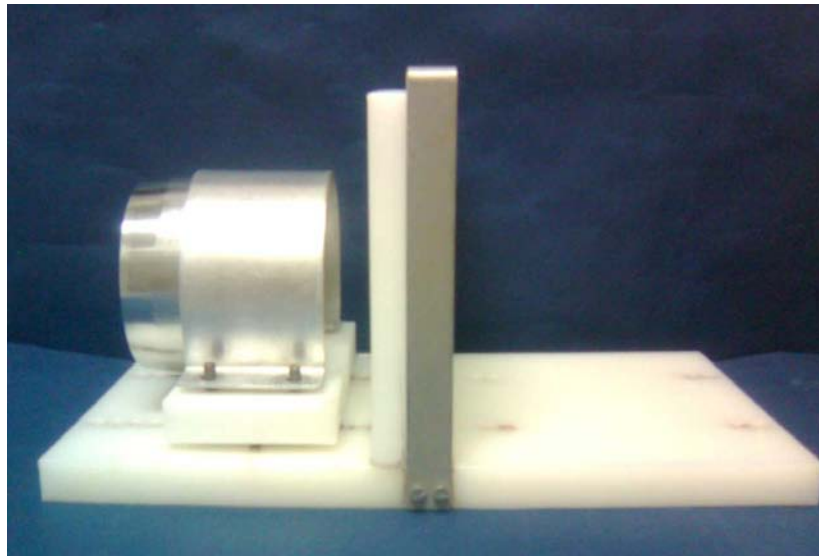


Figura 6 – Suporte de parede fixa utilizado para padronização da espessura das amostras.

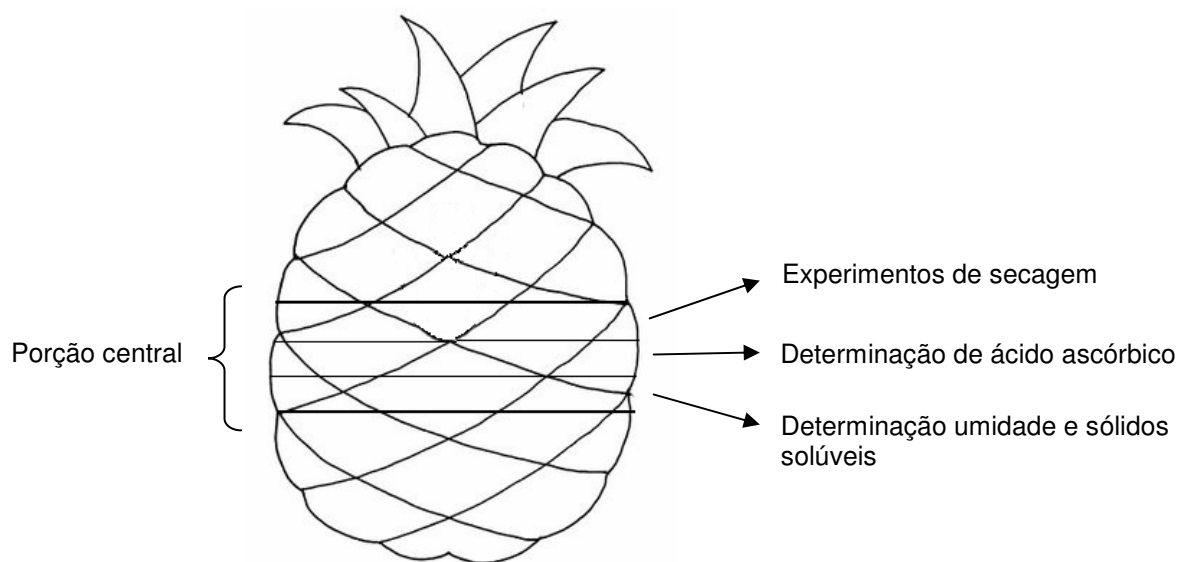


Figura 7 – Obtenção das fatias de abacaxi para a secagem e caracterização.

Para a realização dos ensaios de secagem, também foi utilizada a porção central do fruto. No entanto, a fatia superior da porção foi submetida ao processo de secagem e as fatias inferiores caracterizadas a fim de se obter o conteúdo de ácido L-ascórbico e o teor de umidade da fruta fresca, respectivamente (Figura 7)

Determinou-se o teor de umidade de cada fruta por meio de pesagem da amostra antes e após a secagem em uma estufa a vácuo (Quimis, modelo Q819V2, Brasil) a 70°C, 15 kPa por 24h.

4.2 Acidez Total Titulável

Para a caracterização dos abacaxis em diferentes estádios de maturação, a acidez total do fruto foi determinada por titulação de uma alíquota de amostra com uma base de normalidade conhecida, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem.

Amostras de 15g de abacaxi foram homogeneizadas em 100ml de água destilada com o auxílio de um liquidificador (Walita, Modelo HL3252, 50-60 Hz e 270W, Brasil) durante 30s. Prepararam-se 3 (três) alíquotas de 10ml de solução, adicionando-se 2 (duas) gotas de fenolftaleína em cada. Determinou-se o volume utilizado na titulação com solução NaOH (0,1N) e, calculou-se a acidez total titulável das amostras (g ácido cítrico/100g de abacaxi) (AOAC, 1995).

4.3 Sólidos Solúveis

As medidas de sólidos solúveis do abacaxi foram feitas usando-se um refratômetro manual, marca ATAGO, modelo 8572, fabricado no Japão. Segundo Cecchi (1999), o método refratométrico tem sido muito utilizado para a medida de sólidos solúveis (açúcares e ácidos orgânicos) em frutas e produtos derivados. A utilização deste método tem como vantagens a velocidade para obtenção da medida, a facilidade de manipulação e a quantidade de amostra necessária.

Apenas uma pequena alíquota da amostra é utilizada para a determinação dos sólidos solúveis. A parte aquosa da amostra é gotejada no equipamento e a leitura é feita de forma direta (°Brix).

4.4 Determinação do ácido L-ascórbico

O maior número de métodos de determinação e os mais utilizados se encontram entre os que medem somente compostos reduzidos pelo ácido L-ascórbico. Dentre estes métodos está o de titulação com solução de 2,6 diclorofenolindofenol, método oficial da AOAC (1984). Segundo Benassi (1990), este método vem sendo constantemente utilizado em análises de alimentos por ser preciso, barato e rápido.

A técnica cromatográfica (HPLC) também pode ser utilizada na detecção e quantificação da vitamina C. Esta técnica permite a diferenciação e detecção das diferentes formas ópticas do ácido ascórbico (BALL, 1998).

A determinação do ácido L-ascórbico nos abacaxis foi realizada através de dois métodos: método colorimétrico (AOAC, 1984; BENASSI, 1990) e método cromatográfico (HPLC).

Inicialmente, pretendia-se realizar a determinação do ácido L-ascórbico utilizando o método de titulação com solução de 2,6 diclorofenolindofenol e compará-lo com o método cromatográfico. Não havendo diferença significativa entre os métodos, a opção pelo uso do método de titulação seria a mais adequada, uma vez que consiste em uma análise rápida, podendo ser executada no próprio laboratório, em uma bancada simples. No entanto, foram encontradas algumas dificuldades na determinação do nutriente durante a realização de ensaios preliminares de caracterização da matéria-prima utilizando a titulação. Por se tratar de um método de titulação em que o ponto de viragem é detectado visualmente pela alteração da coloração da amostra, o conteúdo medido possui grande dependência da visualização correta deste ponto, o que não ocorreu de forma satisfatória. Essa dificuldade pode ter ocorrido devido às características da amostra e dos reagentes utilizados na medida.

Além disso, como a amostra seria submetida ao processo de secagem, o que implicaria em degradação e conseqüente perda, o método deveria detectar e medir de forma eficiente o ácido L-ascórbico residual dessas amostras. Levando em consideração todos esses fatores, optou-se pela utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) na determinação do ácido L-ascórbico nas amostras de abacaxi fresco e seco. Devido à metodologia de análise adotada, apenas o ácido L-ascórbico foi determinado nas amostras de abacaxi.

4.4.1 Extração do ácido L-ascórbico

4.4.1.1 Amostras Frescas

Para a determinação do ácido, é necessário inicialmente extraí-lo da matriz sólida para, em seguida, medir sua concentração. As amostras frescas (~30g) foram homogeneizadas em 100ml de solução KH_2PO_4 (0,01M, pH=2,59) com o auxílio de um liquidificador (Walita, Modelo HL3252, 50-60 Hz, 270W, Brasil) durante 45s em máxima potência. A escolha do tempo de extração foi feita através de comparações visuais entre extrações utilizando outros tempos (15s, 30s, 60s). Nesse caso, a escolha foi baseada na homogeneização completa da amostra, sendo escolhido o menor tempo em que não houve a permanência de partes integrais do fruto.

A solução utilizada na extração do ácido foi a mesma utilizada como fase móvel nas corridas cromatográficas (KH_2PO_4 0,01M, pH=2,59). Esta fase móvel também foi utilizada por Piga et al. (2004) na determinação do ácido ascórbico em amostras de figo, por Niesperos-Carriedo et al. (1992) na determinação em frutas, vegetais e suco de laranja e por Iwase e Ono (1993) na determinação em sucos de frutas.

Após a homogeneização completa da amostra, a solução é filtrada em filtro de papel, com o auxílio de uma bomba a vácuo, diluída e filtrada novamente em uma unidade filtrante Millex- HV com membrana durapore (0,45 μm de poro,

13mm de diâmetro), marca Millipore (Brasil). Em seguida, a amostra é colocada em um frasco protegido contra luz e imediatamente injetada no cromatógrafo líquido (HPLC).

4.4.1.2 Amostras Secas

O procedimento experimental para análise das amostras secas é muito semelhante, variando apenas na quantidade de amostra analisada (6-8g). Além disso, não são feitas diluições intermediárias da solução antes da injeção no cromatógrafo. Devido ao menor teor de umidade dessas amostras, foi necessário que houvesse um tempo de reidratação antes da homogeneização no liquidificador. A amostra foi colocada em um becker (revestido com papel alumínio) contendo 100 ml da solução extratora e colocada no interior de um refrigerador a aproximadamente 10°C. Após o tempo estipulado, amostra e solução são inseridas no liquidificador e homogeneizadas.

Da mesma maneira, diferentes tempos de reidratação e de extração foram testados. A condição ideal encontrada foi de 15 minutos de reidratação e 2 minutos de extração no liquidificador em potência máxima.

Vale ressaltar que todos os recipientes utilizados na etapa de extração e determinação do ácido L-ascórbico nos abacaxis foram revestidos com papel alumínio para que se reduza o contato da amostra com a luz e conseqüente degradação do composto.

4.4.2 Determinação do ácido L-ascórbico

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Líquida do Instituto de Química – UNICAMP. As informações do equipamento e as condições operacionais de análise são apresentadas a seguir: marca SHIMADZU (Japão), modelo Prominence, detector *diodearray* ($\lambda = 250$), coluna Microsorb-MV 100-5 C18 (250x4,6mmx1/4”), vazão de 0,5ml/L e fase

móvel tamponada (KH_2PO_4 0,01M, $\text{pH}=2,59$).

A curva de calibração foi construída a partir da injeção de concentrações conhecidas de ácido L-ascórbico no cromatógrafo. Como padrão, utilizou-se o ácido L-ascórbico, marca Synth, fabricado no Brasil, lote 97159. A curva padrão construída está apresentada na Figura 8.

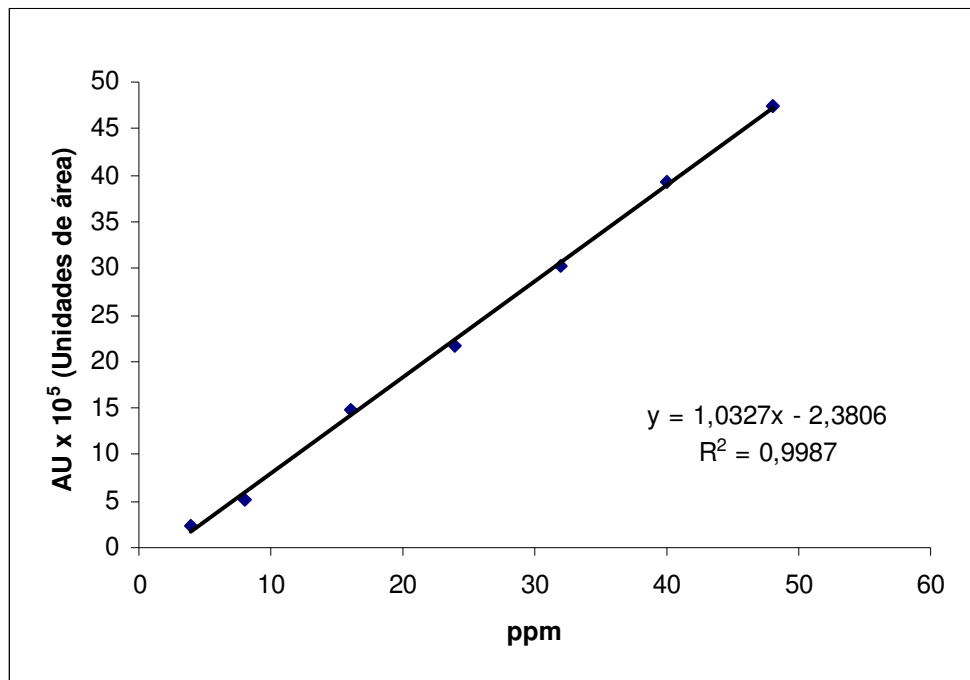


Figura 8 – Curva padrão de ácido L-ascórbico em solução de KH_2PO_4 0,01M, $\text{pH}=2,59$.

4.5 Secagem em atmosfera normal e modificada

Os experimentos de secagem foram realizados no aparato experimental desenvolvido por Moraes (2005) no Laboratório de Processos Sólido-Fluido (LPS) do DTF/FEQ/UNICAMP.

Durante todos os experimentos a temperatura e a umidade relativa do ambiente foram registradas em intervalos de 1h por um medidor eletrônico de temperatura e umidade relativa (Betha Eletrônica, modelo Ummi, Brasil). Esse

sistema é conectado diretamente a um computador permitindo que os dados sejam armazenados. A partir dos valores médios de temperatura e umidade relativa do ar ambiente, foi possível a obtenção da umidade absoluta utilizando o software Dry_Pak versão 3.56 (TKP Ominikon, Polônia). O mesmo software foi utilizado para o cálculo da umidade relativa real (UR_{real}) nas diferentes condições de secagem. Houve, ainda, a necessidade de se calcular o valor da umidade relativa efetiva ($UR_{efetiva}$) nos ensaios em que o etanol foi adicionado na atmosfera. A nova pressão parcial da água nas temperaturas correspondentes foi calculada considerando comportamento de gás ideal e os novos valores foram utilizados nos cálculos psicrométricos.

4.5.1 Sistema de controle e aquisição de dados

Antes de iniciar as corridas experimentais, houve a necessidade da troca do software responsável pelo controle e aquisição de dados. Com isso, algumas alterações neste aparato foram feitas de forma que o equipamento operasse normalmente.

Além de alterações físicas no sistema, utilizou-se o software LabVIEW 8 (National Instruments, Irlanda) para a criação de um programa de controle e aquisição de dados de secagem. A programação e as alterações no aparato experimental foram feitas com o auxílio do Prof. Niederauer Mastelari da Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP.

Após a finalização do programa, fizeram-se as curvas de calibração dos termopares presentes no aparato experimental. Além disso, foi necessária a realização de testes preliminares com o túnel a fim de ajustar o sistema de controle de acordo com as condições de interesse. Como o controle da temperatura do ar de secagem é feito por resistências térmicas que ligam e desligam ao longo do tempo, determinaram-se os conjuntos de resistências responsáveis pela elevação da temperatura do ar e as responsáveis pelo controle e ajuste fino da temperatura de cada condição desejada.

4.5.2 Experimentos de secagem

As amostras de abacaxi da variedade *Smooth Cayenne* foram submetidas ao processo de secagem, onde as fatias de abacaxi fresco foram colocadas no porta-amostra (Figura 9) e em seguida inseridas no equipamento. Na Figura 10 apresenta-se um esquema desse sistema (MORAIS, 2005), no qual se pode destacar:

1. Túnel de policarbonato: a célula de secagem é composta por um túnel de paredes de policarbonato com 1,7 m de comprimento e 0,175 m de largura e altura interna e altura total de 0,41 m.

2. Ventilador compacto (cooler, comumente utilizado em computadores *desktop* para resfriamento do sistema): marca Ventisilva (Brasil), possui forma quadrada e compacta, com dimensões de 0,165 m x 0,165 m e potência de 40W.

3. Sistema de Aquecimento: o gás de secagem é aquecido por um conjunto de seis resistências elétricas blindadas e aletadas, ajustando-se exatamente a largura do túnel, sendo três resistências de 250 W de potência cada, duas de 150 W e uma de 700 W de potência. A Figura 11 mostra o esquema de arranjo das resistências.

4. Equalizadores do fluxo de gás: são constituídos por um conjunto de telas de aço inoxidável com 0,41 mm de abertura de malha.

5. Porta-amostra.

6. Balança eletrônica da marca GEHAKA (Brasil), modelo BG 400 e carga máxima de 404 g, com uma precisão de $\pm 0,001$ g.

7. Relês de Estado Sólido: controlam o funcionamento do sistema de aquecimento e do ventilador, a partir do sinal de saída de um Controlador Lógico Programável (CLP). O modelo dos relês utilizados é M220 D15.

8. Controlador Lógico Programável (CLP): marca MITSUBISHI ELETRIC da serie FX0, modelo FX0-20MR-ES (Japão), tem a função principal de comandar a lógica de funcionamento das resistências elétricas e do ventilador.

9. Fotoacopladores: fazem a comunicação entre o Controlador Lógico Programável (CLP) e o Sistema de Aquisição de Dados.

10. Sistema de Aquisição de Dados: o programa de aquisição de dados foi construído utilizando o software LabVIEW 8 (National Instruments, Irlanda). O programa faz a lógica de controle de algumas variáveis.

11. Microcomputador: o sistema de aquisição de dados (hardware e software) esta acoplado a um microcomputador.

12. Termopares do tipo "T": quatro (04) termopares na corrente do gás de secagem, três (03) antes da amostra e um (01) após, a fim de ser determinada a temperatura de bulbo seco do gás de secagem nesses pontos.

13. Entrada de líquido: líquidos, tais como o etanol, podem ser adicionados para modificar a atmosfera de secagem por meio de um bico atomizador de duplo fluido (Spraying System, Modelo 1/8JJ+SUI1A, EUA), sendo o deslocamento dos fluidos realizado com o auxilio de uma bomba peristáltica e de um compressor de ar.

14. Entrada de ar.

15. Medidas da velocidade e da umidade relativa do gás de secagem: realizadas por um termoanemômetro da marca VelociCheck™ (Estados Unidos), com uma precisão de $\pm 0,2$ m/s e por um psicrômetro da marca Jenway (Inglaterra), modelo 5105, com uma precisão de $\pm 2,0\%$, respectivamente.

16. Saída do gás.

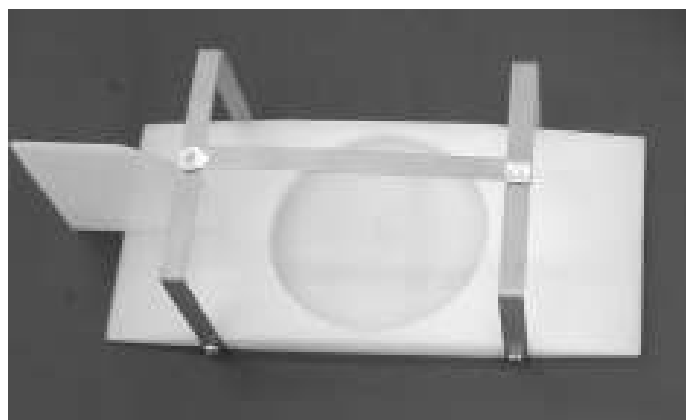


Figura 9 – Porta-amostra utilizado nos experimentos de secagem.

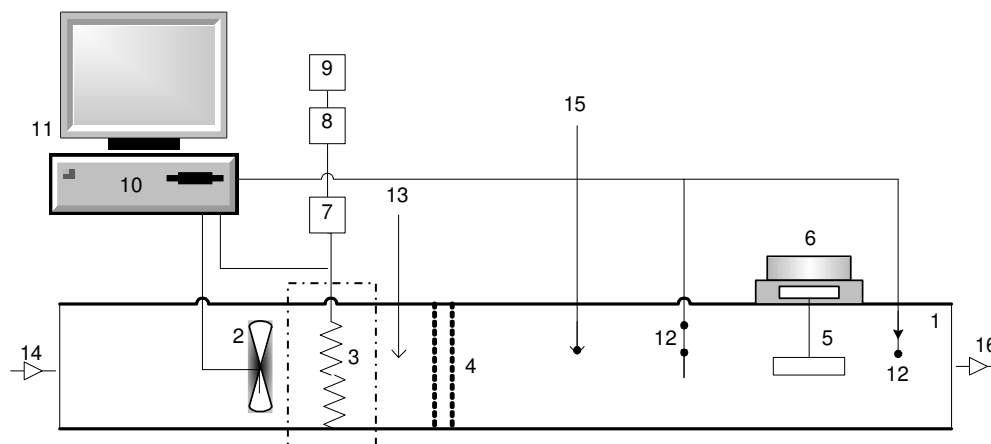


Figura 10 – Esquema do aparato experimental utilizado na secagem

Todos os experimentos de secagem do presente trabalho foram realizados em dois níveis de velocidade, dois níveis de temperatura, em atmosfera normal, em atmosfera modificada com etanol, conforme planejamento experimental apresentado na Tabela 4. Este planejamento foi inicialmente proposto por Moraes (2005) e usado por Braga (2007) para realização de seus experimentos de secagem utilizando o mesmo aparato experimental e o mesmo tipo de fruta.

Tabela 4 - Matriz de planejamento experimental dos experimentos de secagem de abacaxi *Smooth Cayenne* em atmosferas normal e modificada.

| Experimento | Temperatura (°C) | Velocidade do ar (m/s) | Concentração de Etanol (% v/v) |
|-------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 40 | 0,42 | 0,0 |
| 2 | 40 | 0,42 | 0,5 |
| 3 | 60 | 0,42 | 0,0 |
| 4 | 60 | 0,42 | 0,5 |
| 5 | 40 | 0,84 | 0,0 |
| 6 | 40 | 0,84 | 0,5 |
| 7 | 60 | 0,84 | 0,0 |
| 8 | 60 | 0,84 | 0,5 |

Valores de massa da amostra e temperatura do gás de secagem são continuamente registrados pelo sistema de aquisição de dados. O controle da temperatura do ar é realizado via sistema lógico programável que, a partir dos sinais recebidos, controla o acionamento das resistências elétricas. Esses sinais indicam se o sistema de aquecimento deve ficar ligado ou desligado. Para que o equipamento opere nas condições apresentadas na Tabela 4, o controle do sistema de aquecimento deve ser ajustado conforme apresentado na Tabela 5. A Figura 11 mostra o esquema de como as resistências elétricas estão arranjadas no equipamento.

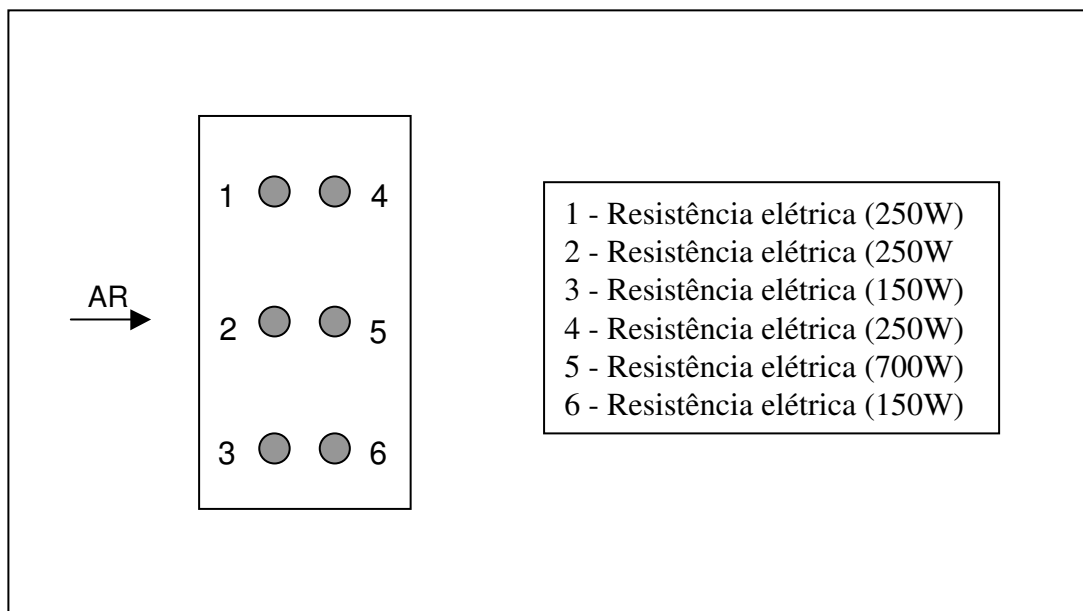


Figura 11 – Esquema das resistências elétricas no secador.

Tabela 5 – Sistema de aquecimento do secador – ajuste para as condições estipuladas.

| Temperatura (°C) | Velocidade do ar (m/s) | Concentração de Etanol (% v/v) | Resistências Ligadas | Resistências no controle |
|------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 40 | 0,42 | 0,0 | 2 | 1 |
| 40 | 0,42 | 0,5 | 2 e 3 | 1 |
| 60 | 0,42 | 0,0 | 5 | 3 |
| 60 | 0,42 | 0,5 | 5 e 6 | 3 |
| 40 | 0,84 | 0,0 | 1 e 2 | 3 e 4 |
| 40 | 0,84 | 0,5 | 1, 2 e 3 | 4 e 6 |
| 60 | 0,84 | 0,0 | 1, 2 e 5 | 3 |
| 60 | 0,84 | 0,5 | 2, 4 e 5 | 6 e 3 |

Modificou-se a composição do ar de secagem pela adição de etanol. Este foi colocado na corrente de ar utilizando-se um bico atomizador de duplo fluido, após os aquecedores, a fim de assegurar a segurança da operação. Para a obtenção de 0,5% v/v de etanol na fase gasosa foram utilizadas as vazões de etanol líquido listadas na Tabela 6. A pressão de atomização do líquido foi de 0,70 - 0,75 kgf/cm² ou 68,6 – 73,5 kN/m². Estas informações foram obtidas por Moraes (2005) para a operação do sistema de secagem.

Tabela 6 - Vazões de etanol líquido para a modificação da atmosfera de secagem (0,5% (v/v) de etanol).

| Temperatura do gás de secagem (°C) | Velocidade do gás de secagem (m/s) | Vazão de etanol líquido (ml/min) |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 40 | 0,42 | 9,0 |
| | 0,84 | 17,0 |
| 60 | 0,42 | 8,0 |
| | 0,84 | 16,0 |

Para todas as condições de secagem, as amostras foram secas até atingirem o teor de umidade final de 27% (base úmida). Este teor foi escolhido tendo como base amostras de abacaxis desidratados obtidos comercialmente (Fabricante Nostro Campo/SP). (BRAGA, 2007).

4.5.3 Cinética de degradação do ácido L-ascórbico

Após a realização dos ensaios de secagem apresentados na Tabela 4, a degradação do ácido L-ascórbico foi determinada em função do tempo. As condições de secagem e os tempos destes ensaios foram definidos a partir dos dados obtidos no estudo da retenção do referido nutriente nas condições estabelecidas no item anterior. Os dados de cinética de degradação do ácido L-ascórbico foram analisados e ajustados em função de modelos descritos na literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da composição do abacaxi em diferentes estádios de maturação

Tendo em vista que a composição de um fruto é influenciada, entre outros fatores, pelo estágio de maturação, esse estudo preliminar teve como objetivo determinar o estágio ótimo de maturação do abacaxi para o processo de secagem. Os frutos foram caracterizados pela coloração da casca, teor de sólidos solúveis, acidez titulável, umidade e conteúdo de ácido L-ascórbico.

Os abacaxis foram armazenados em condições ambiente. A temperatura e a umidade relativa do local foram registradas constantemente (Figura 12) por um medidor eletrônico de temperatura e umidade relativa (Betha Eletrônica, modelo Ummi, Brasil) que coleta e registra os dados. Esse sistema é conectado diretamente a um computador permitindo que os dados sejam armazenados.

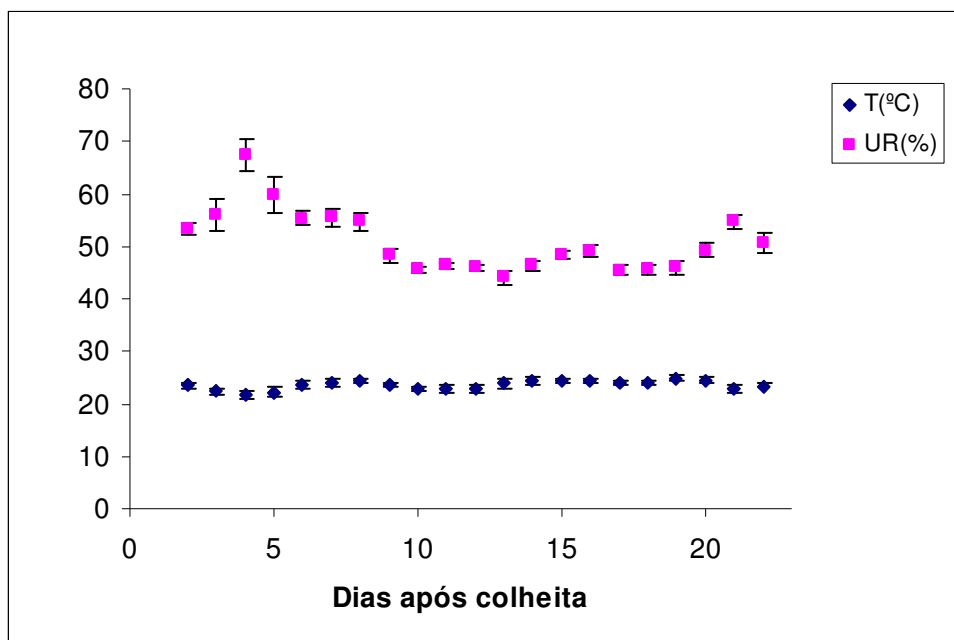


Figura 12 – Temperatura e umidade relativa do período de armazenamento dos frutos – Estudo da composição ao longo da maturação.

A Figura 12 apresenta os valores médios de temperatura e umidade relativa, bem como a incerteza da medida (intervalo de confiança de 95%), referente a cada um dos dias de armazenamento dos frutos. Os abacaxis foram adquiridos e armazenados no laboratório no segundo dia após a colheita. O gráfico apresentado na figura mostra uma pequena oscilação na temperatura do ambiente de armazenagem, enquanto que a umidade relativa apresentou variações mais significativas. Durante todo o período, o ar condicionado do laboratório permaneceu ligado 24 horas por dia. Vale lembrar que o ar condicionado em questão não possui sistema de controle de temperatura e umidade do ambiente.

A caracterização dos frutos foi feita entre o 4^o e o 22^o dia após a colheita. Analisaram-se a coloração da casca, o teor de sólidos solúveis, de umidade, a acidez titulável e o conteúdo de ácido L-ascórbico. Os resultados das quatro primeiras análises estão apresentados na Tabela 7. A acidez do produto é expressa em grama de ácido cítrico por 100 gramas de fruta fresca.

Tabela 7 – Transformações bioquímicas da polpa de abacaxi *Smooth Cayenne* durante a maturação.

| Tempo após colheita (dias) | Acidez (g /100g) | Sólidos Solúveis (S.S.) (° Brix) | S.S./Acidez | Umidade (% base úmida) | Cor externa da casca |
|----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------|------------------------|---------------------------|
| 4 | 0,603 | 6 | 9,95 | 90,81 | Verde |
| 6 | 0,617 | 6 | 9,72 | 91,39 | 0,75 verde - 0,25 amarela |
| 8 | 0,597 | 6 | 10,05 | 92,20 | 0,75 verde - 0,25 amarela |
| 11 | 0,699 | 6,5 | 9,30 | 90,94 | 0,5 verde - 0,5 amarela |
| 13 | 1,160 | 8,5 | 7,33 | 88,30 | 0,5 verde - 0,5 amarela |
| 15 | 1,167 | 8,5 | 7,28 | 89,08 | 0,8 amarela - 0,2 laranja |
| 20 | 1,112 | 9,0 | 8,09 | 89,08 | 0,7 laranja - 0,3 amarela |
| 22 | 0,782 | 8,5 | 10,87 | 90,02 | 0,7 laranja - 0,3 amarela |

A análise da coloração da casca foi feita de forma visual, dividindo os abacaxis em quartos e analisando a porcentagem de porções verdes, amarelas e laranjas. Não se optou pelo uso de equipamentos eletrônicos para a execução desta medida, pois o objetivo era que a caracterização pudesse ser repetida no próprio comércio onde os frutos são adquiridos, situação que ocorreria na obtenção das futuras amostras dos experimentos de secagem.

Como observado por Silva (1980), o teor de umidade (base úmida) da polpa dos frutos não apresentou uma diferença significativa ao longo dos dias. Naquela ocasião, foi observado que o teor de umidade da polpa dos abacaxis durante o armazenamento oscilou pouco, o que não era suficiente para explicar a redução do peso do fruto ao longo dos dias. Verificou-se então que, enquanto o teor de umidade da polpa dos frutos era pouco afetado, o teor de umidade da casca apresentava uma redução considerável ao longo da maturação. No presente estudo, por se tratar de um estudo preliminar de composição da polpa do abacaxi, determinou-se apenas a umidade da polpa do fruto.

Devido às reações bioquímicas que ocorrem durante a maturação, esperava-se um aumento do teor de sólidos solúveis nos estádios mais avançados de maturação, fenômeno que foi observado, porém em baixa intensidade.

Na Figura 13 está apresentada a variação do conteúdo de ácido L-ascórbico nos abacaxis em diferentes estádios de maturação. Este foi determinado por massa de sólido seco e por massa de amostra fresca.

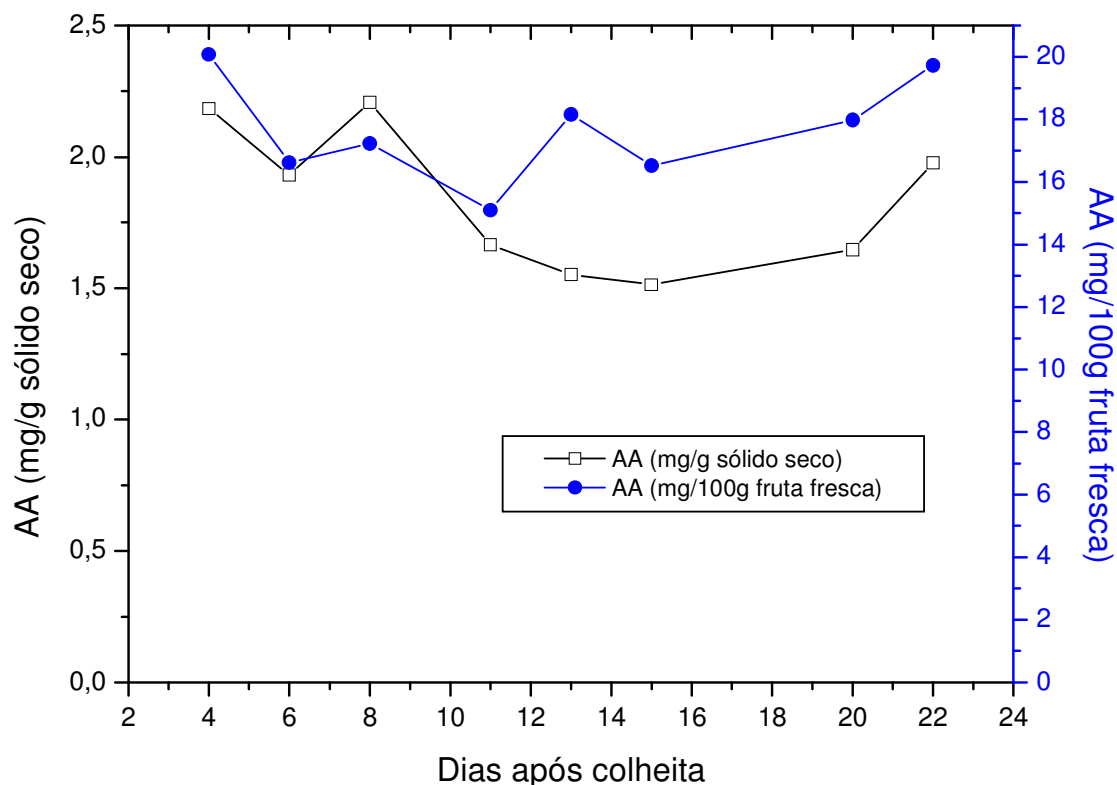


Figura 13 – Ácido L-ascórbico em abacaxi – Estudo da composição ao longo da maturação.

Buscou-se na literatura trabalhos que tivessem estudado o conteúdo de vitamina C em abacaxis nos diferentes estádios de maturação para efeito comparativo. Entretanto, nenhum trabalho que abordasse esse tema de estudo foi encontrado. Alguns estudaram esse comportamento em outros frutos e vegetais, como em goiaba branca (SOARES et al., 2007), pimentão amarelo (ANTONIALI et al., 2007) e pimenta (MARTINEZ et al., 2005). Em todos esses alimentos, o teor de ácido ascórbico aumentou durante o amadurecimento dos mesmos. Em contraposição, Marques et al. (2007) analisaram o conteúdo de ácido ascórbico em três diferentes estádios de maturação de acerolas e observaram um menor teor nos estádios da fruta madura.

Ishak et al. (2005) determinou o conteúdo de ácido ascórbico em *ambarella*, uma fruta exótica comum na Malásia e Índia. A quantidade de ácido ascórbico encontrada nos três diferentes estádios de maturação do fruto foi diferente, mas não houve uma clara tendência de aumento ou redução da

vitamina. Os autores apenas comentaram a faixa de variação da concentração de ácido ascórbico nos frutos, que foi de 4,65 a 5,86 mg/100g.

Da mesma forma, não é possível afirmar se há uma tendência de aumento ou redução no conteúdo de ácido L-ascórbico ao longo da maturação do abacaxi. Pode-se apenas constatar que os valores observados estão próximos de teores reportados na literatura. O valor de referência fornecido pela USDA (United States Department of Agriculture) é de 16,9 mg/100g, no entanto não são explicitados a parte do fruto analisada nem o estágio de maturação.

Ramallo e Mascheroni (2004) também avaliaram o conteúdo de ácido ascórbico em abacaxi. Como comentado anteriormente, os autores determinaram o conteúdo de ácido ascórbico em diferentes porções do fruto. Os valores observados variaram entre 7-19mg/100g. Tomando apenas o valor referente à porção central, o teor analisado foi de aproximadamente 14mg/100g. Nesse caso também não foi fornecido o estágio de maturação dos frutos.

Como apresentado na Figura 13, o conteúdo de ácido L-ascórbico encontrado na porção central dos frutos analisados em diferentes estágios de maturação variou entre 15-20mg/100g, valores próximos aos da literatura. Considerando o número de variáveis que podem afetar a composição do fruto, o resultado obtido apresenta concordância com os trabalhos consultados. Um outro estudo que avaliou a composição de abacaxis nacionais da mesma variedade e que também encontrou valores de grandeza semelhantes foi o desenvolvido por Spironello et al. (1997). Naquela ocasião, os teores determinados foram de aproximadamente 20mg/100g.

Esse estudo preliminar teve como objetivo auxiliar a escolha do estágio de maturação em que os abacaxis seriam submetidos à secagem. A escolha desse estágio deveria ser baseada não só na quantidade de ácido L-ascórbico presente na amostra fresca, mas também nos teores de umidade e sólidos solúveis da fruta.

Analisando diversos trabalhos sobre a degradação da vitamina C na secagem, pode-se destacar dois principais fatores como de grande influência na retenção da vitamina: tempo de secagem e temperatura. Como se sabe, a

vitamina C é sensível ao calor, luz e oxigênio. Mesmo em processos em que a temperatura seja relativamente amena, mas conseqüentemente o tempo de secagem seja longo, a degradação pode ocorrer de forma significativa. Deve-se buscar uma combinação de tempo e temperatura em que a retenção seja a maior possível.

Dessa forma, definiu-se o estágio de maturação dos abacaxis submetidos à secagem. Os experimentos foram conduzidos utilizando frutos que apresentaram a coloração da casca 50% verde e 50% amarela, situação referente ao 10º dia após a colheita.

Esses frutos puderam ser facilmente identificados pela coloração da casca, o que facilitou a compra, e possuíram uma composição (combinação entre teor de umidade, sólidos solúveis e teor de ácido L-ascórbico) adequada para o presente estudo.

5.2 Secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada

5.2.1 Cinética de Secagem

Foram realizados oito ensaios de secagem conforme planejamento apresentado na Tabela 4 e condições experimentais apresentadas na Tabela 8. A partir dos valores de variação de massa das amostras, construíram-se as curvas de secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada com 0,5% de etanol (v/v). Para a construção destas curvas foram determinados os teores de umidade das amostras em base seca (X) em diferentes tempos, o teor de umidade inicial (X_0) de cada amostra e, por fim, calcularam-se as incertezas referentes a cada ponto experimental.

O sistema de aquisição de dados foi programado para registrar os valores de massa em intervalos de 5 minutos. Como o tempo requerido em cada experimento é longo, o número de pontos medidos foi elevado. Caso todos os pontos fossem utilizados para a construção da curva de secagem, uma linha

contínua seria gerada e os pontos experimentais não poderiam ser observados no gráfico. Dessa forma, utilizaram-se apenas pontos registrados em intervalos de 60 e 30 minutos para a obtenção da curva de secagem a 40°C e a 60°C, respectivamente.

As curvas obtidas para as condições estudadas estão apresentadas nas Figuras 14 e 15. Na Figura 14 encontram-se as curvas de secagem obtidas a partir das corridas realizadas a 40°C, em duas velocidades de ar (0,42 e 0,84 m/s) e em atmosfera normal e modificada (0,5% v/v etanol). Já a Figura 15 apresenta as curvas obtidas para as mesmas condições de velocidade de ar e de atmosfera de secagem, porém à temperatura de 60°C. Todas as amostras foram secas até atingirem o teor de umidade de aproximadamente 27% (base úmida).

Tabela 8 – Experimentos de secagem de abacaxi

| Ensaio | Ambiente | | | Secagem | | | | | | | |
|--------|----------|-----------------------------|----------------------------|---------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| | T(°C) | UR _{medida} (%) | Umidade absoluta (g/kg) | T(°C) | Velocidade do ar (m/s) | UR _{calculada} (%) | *UR _{efetiva} (%) | Etanol (% v/v) | X ₀ (%) | X _f (%) | Tempo (h) |
| 1 | 25,8±0,3 | 66±2 | 13,75 | 40 | 0,42 | 30±2 | - | 0,0 | 88,0 | 27,8 | 31,5 |
| 2 | 24,1±0,3 | 70±2 | 13,18 | 40 | 0,42 | 28±1,9 | 28±1,9* | 0,5 | 89,3 | 27,5 | 26,7 |
| 3 | 27,3±0,5 | 57±1,9 | 13,10 | 60 | 0,42 | 10±1,9 | - | 0,0 | 88,0 | 27,0 | 13,4 |
| 4 | 28,8±0,8 | 55±2 | 13,82 | 60 | 0,42 | 11±2 | 11±2* | 0,5 | 87,5 | 27,3 | 11,1 |
| 5 | 26,6±0,6 | 43±2 | 9,31 | 40 | 0,84 | 20±2 | - | 0,0 | 88,6 | 27,6 | 32,6 |
| 6 | 26,3±0,5 | 55±2 | 11,92 | 40 | 0,84 | 26±1,9 | 26±1,9* | 0,5 | 87,0 | 27,4 | 31,4 |
| 7 | 27,1±0,3 | 56±1,5 | 12,73 | 60 | 0,84 | 10±1,5 | - | 0,0 | 90,5 | 27,8 | 13,4 |
| 8 | 28,8±0,6 | 54±3 | 13,60 | 60 | 0,84 | 11±3 | 11±3* | 0,5 | 89,9 | 27,3 | 11,1 |

* Umidade relativa calculada com a presença de etanol, considerando-o como gás ideal.

X₀ e X_f correspondem ao teor de umidade (base úmida) da amostra fresca e seca, respectivamente.

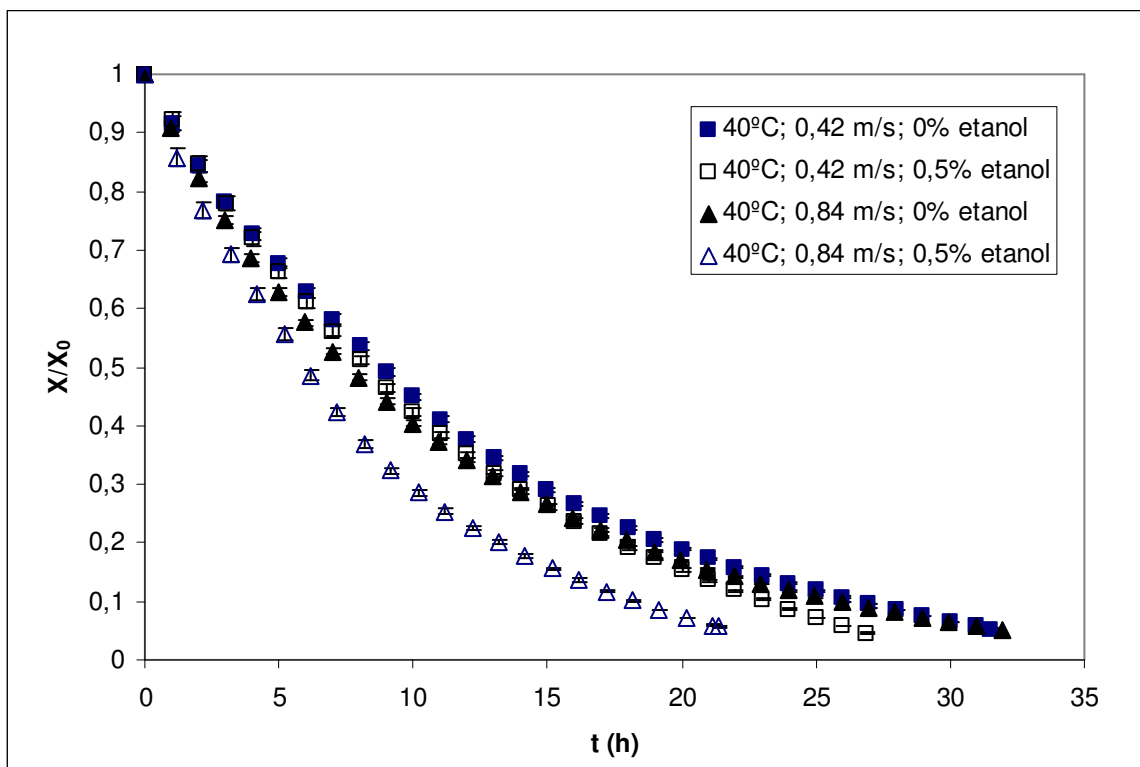


Figura 14 – Cinética de secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada (0,5% v/v etanol) a 40°C para $X_f = 27\%$ (base úmida).

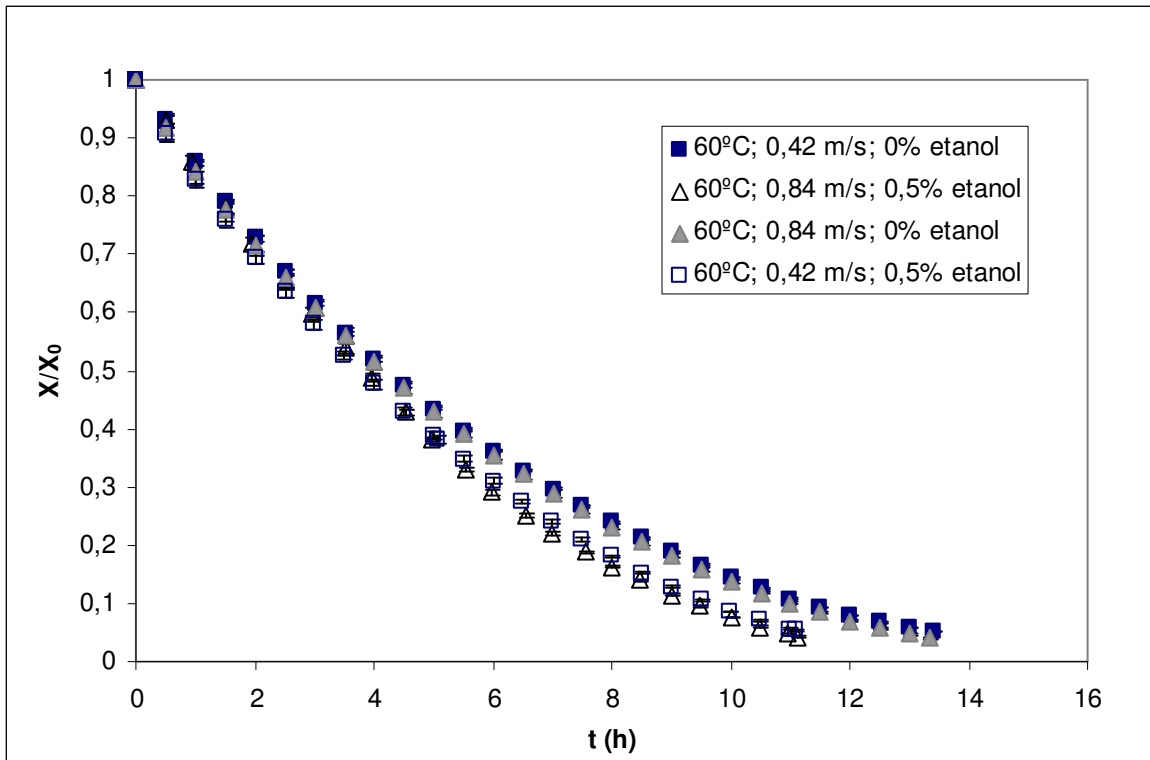


Figura 15 – Cinética de secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada (0,5% v/v etanol) a 60°C para $X_f = 27\%$ (base úmida).

A fim de analisar a influência das variáveis de processo no tempo de secagem, trataram-se estatisticamente os dados e determinaram-se os efeitos de cada uma das variáveis. Os efeitos calculados podem ser visualizados pelo diagrama de Pareto apresentado na Figura 16.

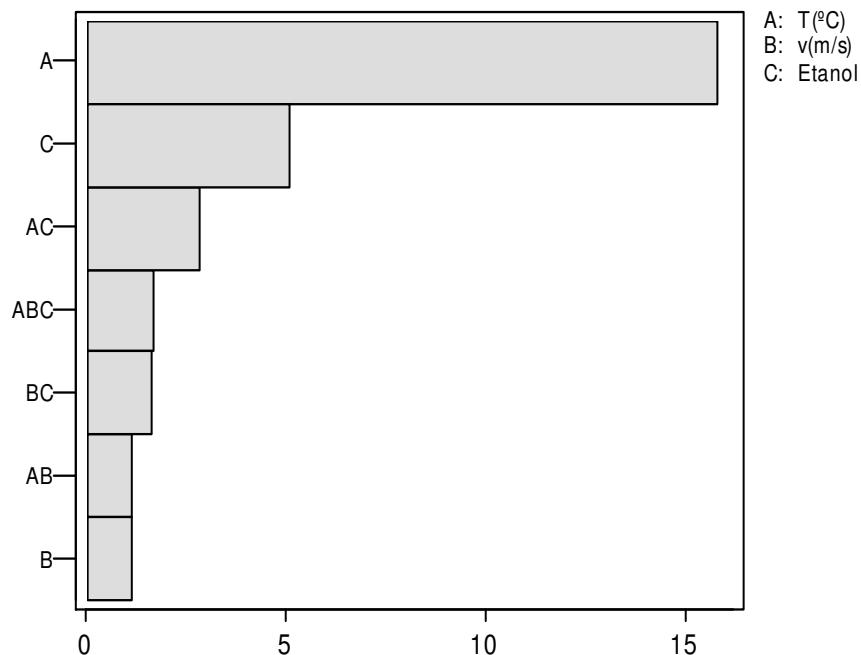


Figura 16 – Diagrama de Pareto do planejamento proposto tendo o tempo de secagem como resposta, para $X_f = 27\%$ (base úmida).

Com o intuito de facilitar a visualização e interpretação dos resultados, estão apresentadas na Figura 17, formas gráficas que ilustram a influência dos efeitos principais no tempo de secagem.

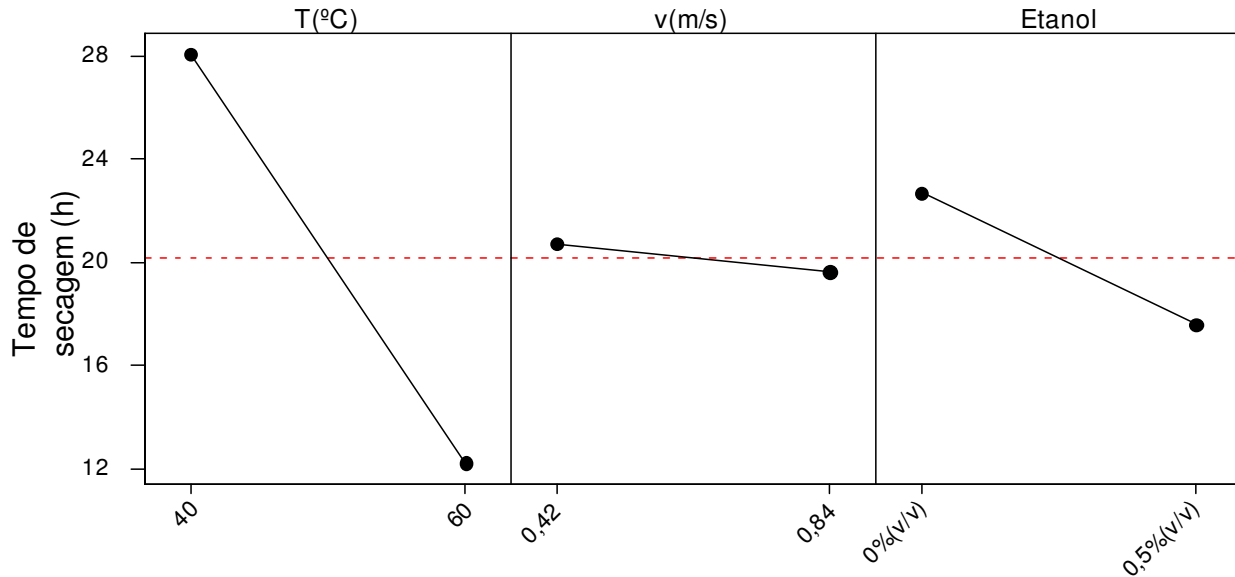


Figura 17 – Efeitos principais da temperatura, velocidade de ar e composição da atmosfera de secagem no tempo de secagem, para $X_f = 27\%$ (base úmida).

A partir da Figura 16 é possível observar quais são os fatores que mais afetam o tempo de secagem dentro dos níveis estudados. Os efeitos dos fatores temperatura, modificação da atmosfera e o efeito combinado entre eles foram os que apresentaram os maiores valores. Além disso, é possível verificar se os efeitos influenciam de forma a aumentar ou diminuir o tempo de secagem para os níveis estudados (Figura 17).

Verifica-se que a temperatura e a composição da atmosfera de secagem foram os fatores que afetaram mais significativamente o tempo de processo. Comparando os ensaios realizados em atmosfera normal, o tempo de secagem pôde ser reduzido em até 18h quando se aumentou a temperatura de 40°C para 60°C. Mesmo tomando a melhor condição à 40°C e a pior à 60°C, tendo como parâmetro de análise o tempo demandado para a amostra atingir o teor de umidade desejado, o processo realizado a 40°C levou ainda cerca de 7 horas a mais.

A redução do tempo de secagem ocasionada pelo aumento da temperatura do ar já é conhecida e bem compreendida. No entanto, a redução do

tempo de secagem ocasionada pela modificação da atmosfera de secagem pela adição de etanol ainda não o é. Analisando ainda as Figura 14 e 15, verifica-se a grande influência do etanol na evaporação de água durante o processo de secagem. A modificação da atmosfera de secagem pela adição de etanol promoveu uma evaporação de água mais intensa, reduzindo o tempo de secagem em até 34%. Esse efeito pode ser atribuído à presença do etanol uma vez que esta análise foi feita tendo as demais variáveis mantidas praticamente constantes.

Braga (2007) estudou a retenção de compostos voláteis em abacaxi durante a secagem sob atmosfera normal e modificada por etanol. As condições utilizadas naquela ocasião foram as mesmas utilizadas no presente estudo. Os ensaios realizados em atmosfera modificada apresentaram uma maior evaporação de água do produto quando comparada com o processo convencional em atmosfera normal, resultado semelhante ao apresentado nas Figuras 14 e 15. Como sugerido previamente por Schultz e Schünder (1990), Braga (2007) também levantou a possibilidade de que uma parte do etanol vaporizado tenha se condensado sobre a superfície da amostra. O etanol presente na superfície pode ter formado uma mistura com a solução da amostra (basicamente água e açúcares) que possuiria pressão de vapor maior do que a solução sem o etanol.

As Figuras 14 e 15 mostram ainda que as primeiras horas de secagem são pouco afetadas pela presença do etanol. As curvas de secagem das amostras secas em atmosfera normal e modificada apresentam formas parecidas, e, à medida que o processo evolui, a diferença entre elas aumenta. A atuação do etanol parece ter maior significância quando o teor de umidade do material atinge um determinado nível. Esse efeito pode auxiliar na proposição de hipóteses de como o etanol afeta a remoção de água do material além de permitir uma otimização do processo de secagem. Caso realmente o etanol não afete significativamente o processo no início, uma possível redução do volume de etanol adicionado pode ocorrer com conseqüente redução no custo do processo.

Sabe-se que o etanol pode se ligar às moléculas de água formando pontes de hidrogênio e grupos moleculares que também são ligados por esse tipo de interação (etanol-etanol, etanol-água, água-água). Poucos são os trabalhos na literatura que auxiliam o entendimento do fenômeno em si observado durante o

processo de secagem em atmosfera modificada pela adição de etanol. Alguns trabalhos tentaram investigar, do ponto de vista molecular, o que ocorre numa interface vapor/solução aquosa de etanol. Na tentativa de entender o mecanismo de adsorção e solvatação em questão, parte destes trabalhos utilizaram a simulação molecular para obter informações sobre o fenômeno que ocorre nessa interface. Os resultados simulados por Tarek et al. (1996) mostraram que a orientação das moléculas de etanol na interface é diferente da orientação das moléculas em solução. Andoh e Yasuoka (2006) comentam que ainda não é claro como ocorre a formação dos grupos moleculares (*clusters*) na interface, e, como a conformação destes grupos difere daqueles em solução. A citação destes trabalhos serve apenas para evidenciar a dificuldade em se propor hipóteses que justifiquem o comportamento observado durante os experimentos de secagem em atmosfera modificada pela adição de etanol.

Enquanto a temperatura e a presença do etanol na atmosfera de secagem afetaram significativamente o tempo de processo, a velocidade do ar pouco influenciou a resposta. Analisando a Figura 17, nota-se a tendência decrescente do tempo de secagem com o aumento da velocidade do ar. No entanto, a resposta avaliada é pouco afetada dentro dos níveis de velocidade de ar estudados. O fato da vazão de gás pouco influenciar o tempo de secagem é um indicativo de que o processo em questão apresenta um período de taxa constante curto ou até desprezível. De uma maneira geral, o movimento da umidade em materiais sólidos orgânicos como alimentos é lento, sendo muitas vezes controlado pela difusão do líquido através do sólido, o que reduz a importância da velocidade do ar no fenômeno do processo.

Com o objetivo de verificar ou não a presença de um período de secagem a taxa constante e, assim, ajustar os dados experimentais de forma adequada, realizaram-se três ensaios de secagem (60°C, 0,84 m/s, atmosfera normal e modificada; 40°C, 0,84 m/s, atmosfera normal) em que a temperatura superficial da amostra foi registrada por um termômetro digital de superfície (IOP therm 46, tipo K, Brasil). Os valores de temperatura da superfície da amostra estão apresentados na Figura 18 para 350 minutos de secagem.

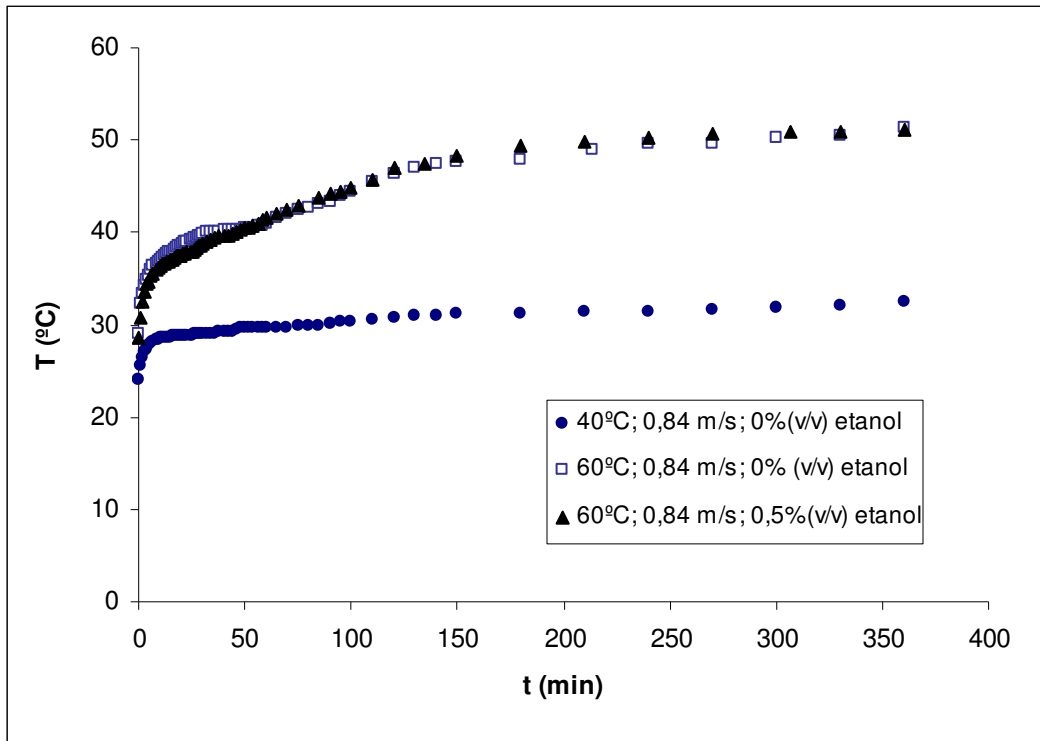
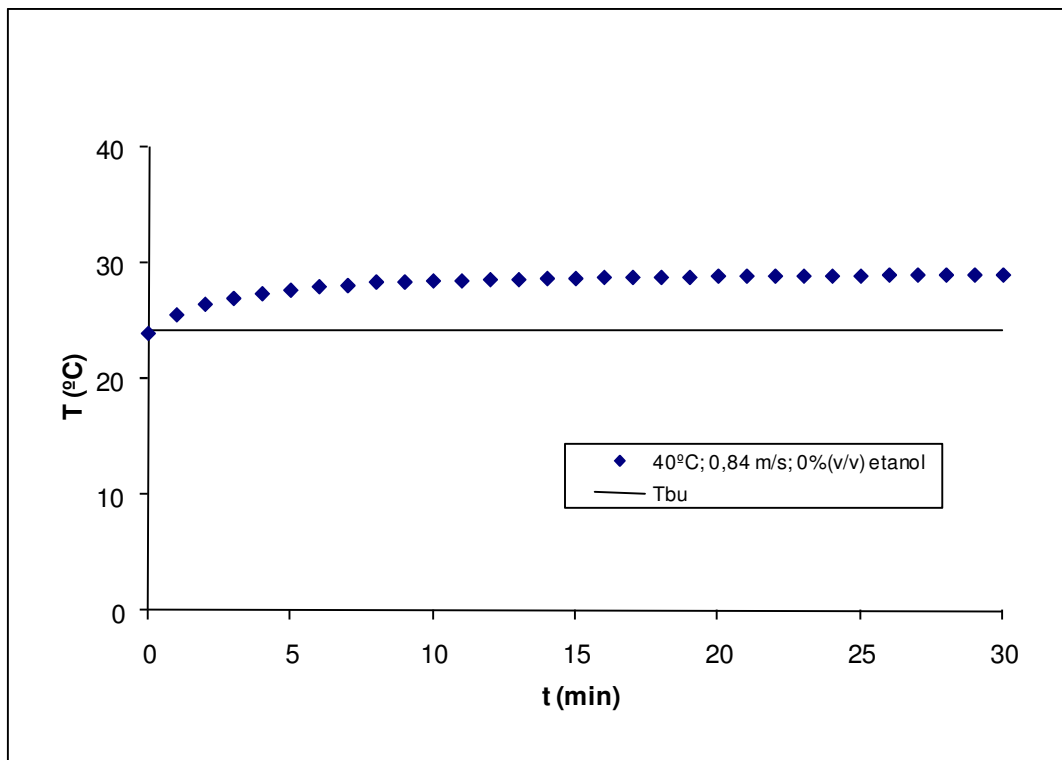


Figura 18 - Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada e a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal.

Para melhor visualização do comportamento do início do processo, optou-se por apresentar as Figuras 19 e 20 com os dados apenas dos 30 primeiros minutos de secagem. Além disso, as temperaturas de bulbo úmido referentes às respectivas condições seguem nas mesmas figuras.



Figuras 19 – Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal.

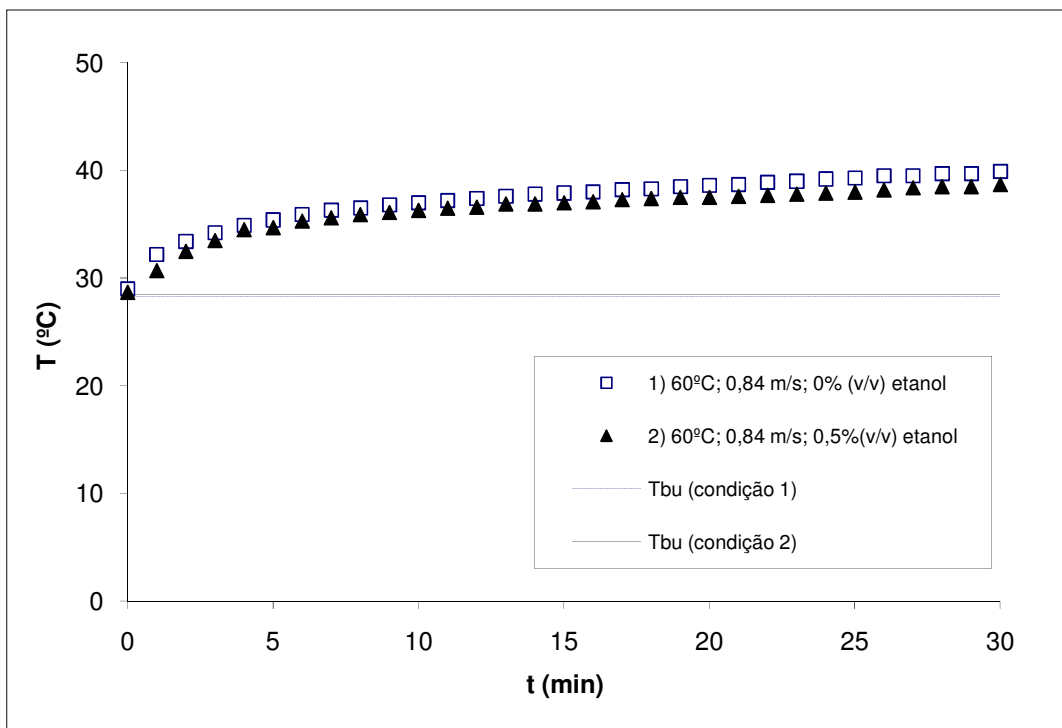


Figura 20 – Temperatura da superfície do abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada.

Os valores de temperatura da superfície da amostra registrados foram superiores às respectivas temperaturas de bulbo úmido para todas as condições investigadas. Após o preparo da amostra, observa-se visualmente uma fina camada líquida em sua superfície. No entanto, é de se esperar que este líquido não se comporte como água pura uma vez que substâncias inerentes ao abacaxi estão ali dissolvidos, tais como açúcares, ácidos orgânicos, entre outras.

Dessa maneira, a possível presença de um período de secagem à taxa constante foi descartada e ajustaram-se os dados apresentados nas Figuras 14 e 15 utilizando uma equação exponencial. Os parâmetros de ajuste obtidos bem como os coeficientes de ajuste estão apresentados na Tabela 9. O ajuste foi feito a partir de valores de tempo em minutos.

Tabela 9 – Ajuste dos dados experimentais de secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada – parâmetros e coeficientes de correlação obtidos.

| Condições | $X = C \exp(-kt)$ | | |
|-----------------------------|-------------------|--------|----------------|
| | C | k | R ² |
| 40°C; 0,42 m/s; 0% etanol | 7,9285 | 0,0015 | 0,9957 |
| 40°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol | 9,6272 | 0,0018 | 0,9837 |
| 40°C; 0,84 m/s; 0% etanol | 7,8187 | 0,0015 | 0,9991 |
| 40°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol | 7,0676 | 0,0022 | 0,9968 |
| 60°C; 0,42 m/s; 0% etanol | 8,8566 | 0,0036 | 0,9838 |
| 60°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol | 8,4953 | 0,0042 | 0,9754 |
| 60°C; 0,84 m/s; 0% etanol | 11,9082 | 0,0038 | 0,9744 |
| 60°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol | 11,4620 | 0,0045 | 0,9742 |

X em g/g sólido seco e t em minutos

As taxas de secagem foram obtidas a partir do ajuste matemático das respectivas curvas. Derivando-se a equação de ajuste e utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 9, construíram-se os gráficos apresentados nas Figuras

21 e 22. Vale ressaltar que as taxas de secagem foram calculadas desprezando o efeito do encolhimento da amostra durante o processo.

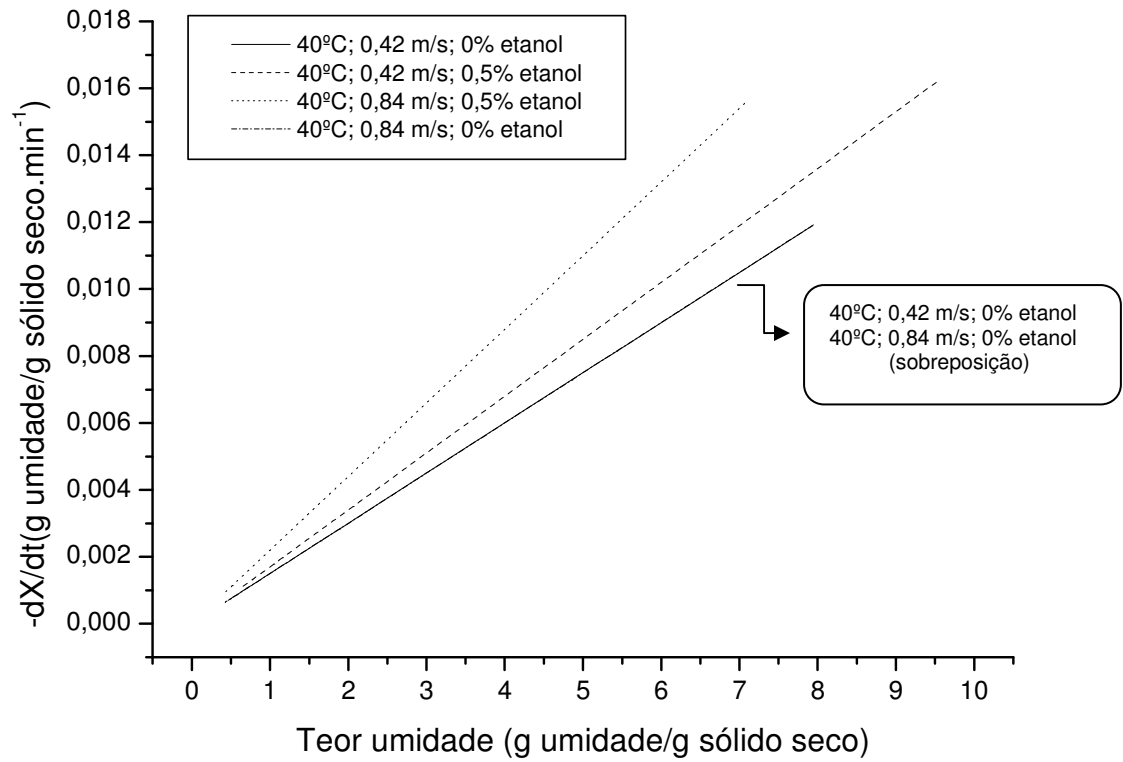


Figura 21 – Taxas de secagem de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada a 40°C.

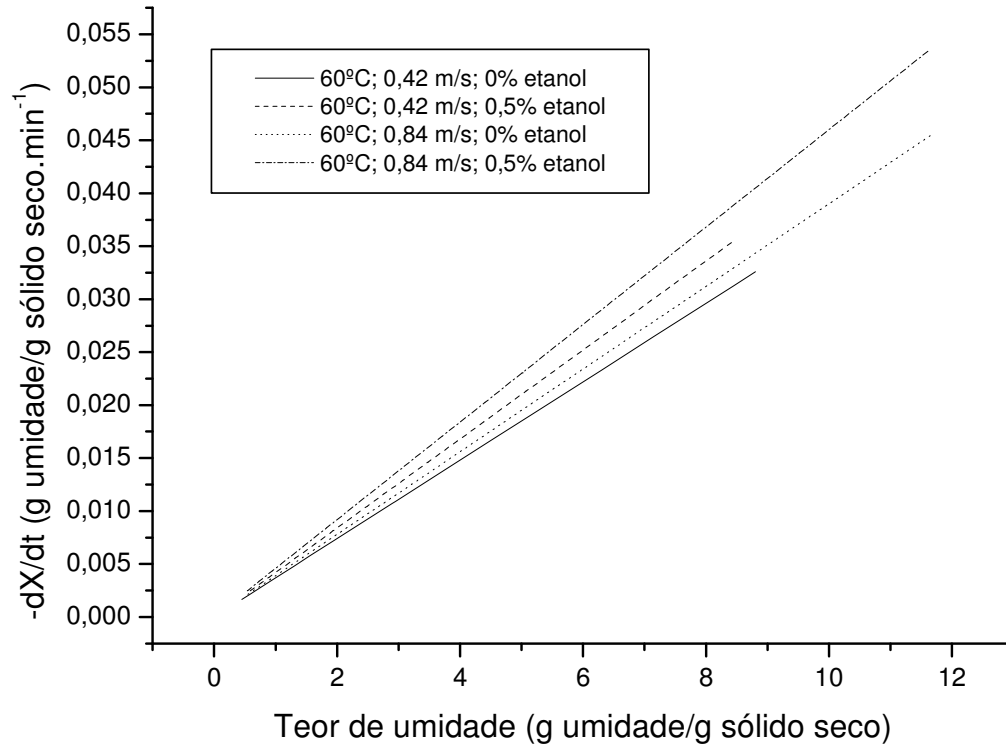


Figura 22 – Taxas de secagem de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal e modificada a 60°C.

A influência da temperatura nas taxas de secagem pode ser observada comparando as curvas nas Figuras 21 e 22. As taxas resultantes dos processos realizados a 60°C foram superiores aos realizados a 40°C. Além disso, pode-se notar a influência da modificação da atmosfera de secagem. Esses gráficos complementam não apenas as curvas de secagem obtidas como também a discussão apresentada há pouco.

5.2.2 Retenção do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi

O comportamento da cinética de secagem do material estudado é de grande importância para o estudo da degradação do ácido L-ascórbico durante o processo. A importância do tempo e da temperatura de secagem na retenção do ácido L-ascórbico durante a secagem de frutas já foi comentado e discutido na revisão deste trabalho. Os teores de umidade e de ácido L-ascórbico das amostras antes e após a secagem estão apresentados nas Tabelas 10 e 11. O conteúdo de ácido L-ascórbico das amostras está expresso por massa de sólido seco.

Tabela 10 - Teor de umidade, de ácido L-ascórbico e sólidos solúveis das amostras de abacaxi antes e após a secagem a 40°C em atmosfera normal e modificada

| Condições | Amostra | Sólidos solúveis (°Brix) | Umidade (% base úmida) | Ácido L-ascórbico (AA) (mg/g sólido seco) | Retenção AA (%) | Tempo de secagem (h) |
|-----------------------------|---------|--------------------------|------------------------|---|-----------------|----------------------|
| 40°C; 0,42 m/s; 0% etanol | Fresca | 11 | 88,6 | 0,5585 | - | - |
| | Seca | - | 27,6 | 0,4268 | 76,4 | 31,5 |
| 40°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol | Fresca | 9,5 | 89,3 | 1,2571 | - | - |
| | Seca | - | 27,5 | 1,1123 | 88,5 | 26,9 |
| 40°C; 0,84 m/s; 0% etanol | Fresca | 11 | 88,0 | 1,0686 | - | - |
| | Seca | - | 27,8 | 0,8024 | 75,1 | 32,6 |
| 40°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol | Fresca | 12 | 87,0 | 0,9319 | - | - |
| | Seca | - | 27,4 | 0,8287 | 88,9 | 21,4 |

Tabela 11 - Teor de umidade, de ácido L-ascórbico e sólidos solúveis das amostras de abacaxi antes e após a secagem a 60°C em atmosfera normal e modificada.

| Condições | Amostra | Sólidos solúveis (°Brix) | Umidade (% base úmida) | Ácido L-ascórbico (AA) (mg/g sólido seco) | Retenção AA (%) | Tempo de secagem (h) |
|-----------------------------|---------|--------------------------|------------------------|---|-----------------|----------------------|
| 60°C; 0,42 m/s; 0% etanol | Fresca | 9 | 88,0 | 1,0880 | - | - |
| | Seca | - | 27,0 | 0,7052 | 64,8 | 13,4 |
| 60°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol | Fresca | 11 | 87,5 | 1,1360 | - | - |
| | Seca | - | 27,3 | 0,8454 | 74,42 | 11,1 |
| 60°C; 0,84 m/s; 0% etanol | Fresca | 9 | 90,4 | 1,4077 | - | - |
| | Seca | - | 27,4 | 0,8939 | 63,5 | 13,4 |
| 60°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol | Fresca | 9 | 89,9 | 1,3893 | - | - |
| | Seca | - | 27,3 | 1,0357 | 74,5 | 11,1 |

Como comentado no item 4.5.2, as amostras de abacaxi foram secas até seu teor de umidade atingir aproximadamente 27% (base úmida). Utilizando os valores apresentados nas Tabelas 10 e 11, construiu-se a Figura 23 que ilustra a

retenção do ácido L-ascórbico nas amostras de abacaxi submetidas ao processo de secagem nas diferentes condições.

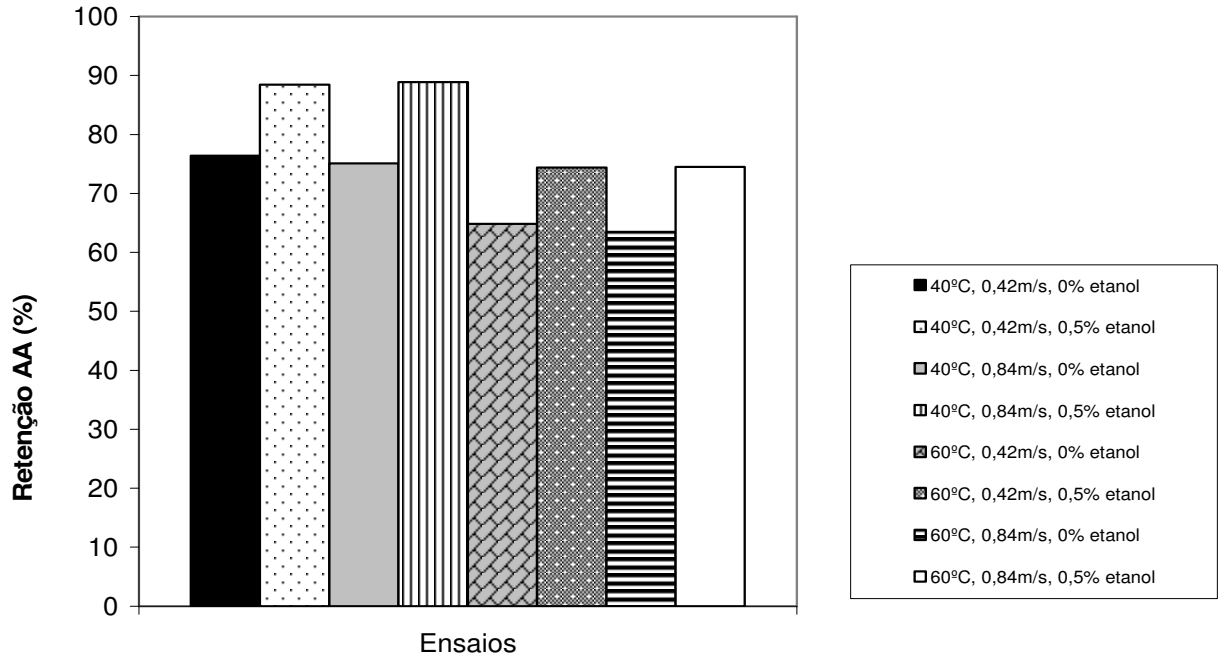


Figura 23 – Retenção do ácido L-ascórbico em amostras de abacaxi secas em atmosfera normal e modificada a 40^o e 60^oC.

De uma forma geral, os valores de retenção de ácido L-ascórbico nas amostras secas foram relativamente altos considerando as condições as quais as amostras foram expostas. Novamente os dados foram tratados estatisticamente a fim de estimar os efeitos das variáveis investigadas e, nesse caso, sobre a retenção do nutriente no produto seco (Figuras 24 e 25).

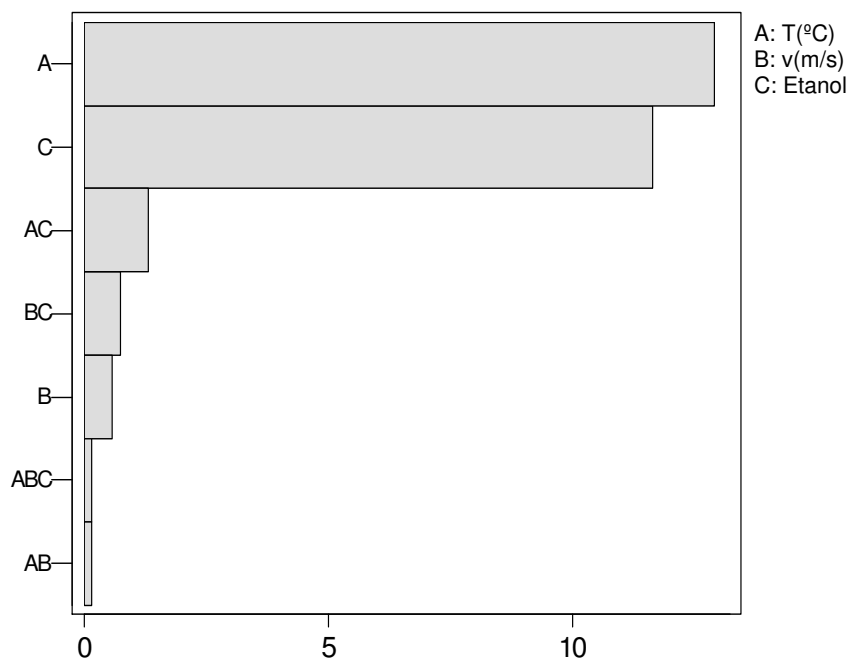


Figura 24 – Diagrama de Pareto do planejamento proposto tendo a retenção de ácido L-ascórbico como resposta.

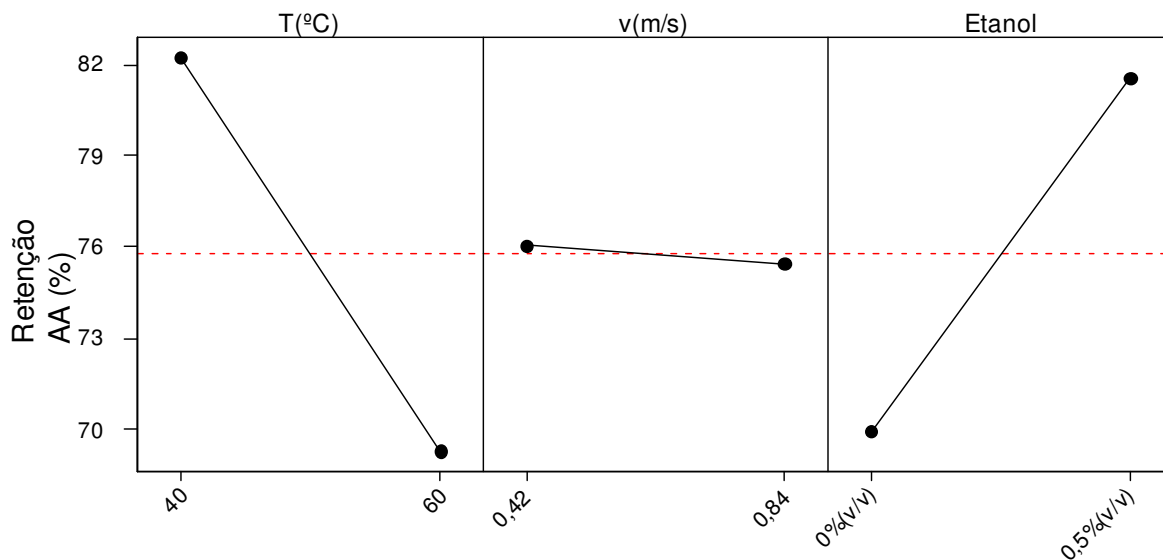


Figura 25 – Efeitos principais da temperatura, velocidade de ar e composição da atmosfera de secagem na retenção do ácido L-ascórbico.

Analisando os resultados apresentados na Figura 23, pode-se verificar a influência da temperatura na retenção do referido ácido. Sabe-se que o ácido L-ascórbico é um nutriente sensível ao calor, sendo facilmente degradado. Essa característica de termo sensibilidade do ácido L-ascórbico pôde ser observada nas corridas experimentais realizadas. As amostras submetidas à secagem a 40°C em atmosfera normal apresentaram valores de retenção do nutriente superior a 75%, valores maiores do que os apresentados pelas amostras secas a 60°C sob mesma condição de atmosfera. Além da temperatura, o tempo pelo qual um material é exposto a essa temperatura é outro fator relevante. O tempo de secagem da amostra seca a 60°C foi bastante inferior ao tempo da amostra seca a 40°C, mostrando que o efeito da temperatura sobre a degradação do ácido L-ascórbico foi maior do que o efeito do tempo.

Esse efeito da temperatura sobre a retenção do ácido L-ascórbico nas amostras de abacaxi pode ser facilmente verificado pela análise estatística dos dados. A Figura 24 mostra que dentre as variáveis investigadas e dentro dos níveis estudados, a temperatura é a que mais afeta a resposta. A Figura 25 mostra ainda que o efeito é negativo quando se aumenta a temperatura de 40°C para 60°C.

Outro aspecto de análise é a influência da modificação da atmosfera de secagem pelo etanol na retenção do ácido L-ascórbico no produto seco. Comparando os ensaios realizados a 40°C e a 60°C, verifica-se que a modificação da atmosfera promoveu uma maior retenção do nutriente investigado. O diagrama de Pareto mostra que o efeito sobre a retenção é significativo, podendo ser comparado com o efeito da temperatura. Tomando os valores apresentados Figura 23, observa-se que a modificação da atmosfera de secagem pela adição do etanol promoveu uma retenção 17% maior do que a determinada nas amostras submetidas ao processo convencional.

A maioria dos trabalhos que investigaram a degradação do ácido ascórbico durante a secagem de frutas e vegetais em atmosfera modificada utilizaram em seus experimentos gases inertes como nitrogênio e gás carbônico. A presença destes gases faz com que a concentração de oxigênio em contato com o material seja reduzida. Como a presença de oxigênio é um dos fatores que afetam

significativamente a reação de oxidação do ácido ascórbico, essa nova atmosfera pode atuar de forma a evitar ou reduzir a degradação do ácido. Essas observações foram feitas principalmente por Erenturk et al. (2005) e Ramesh et al. (1999).

No presente estudo, utilizou-se como agente de modificação o etanol. A maior retenção do ácido L-ascórbico durante a secagem em atmosfera modificada pode ser relacionada a diversos fatores e/ou combinação destes. Santos e Silva (2008) discutiram a influência das variáveis que afetam a degradação do ácido ascórbico em frutas e vegetais durante processos de secagem. Sabe-se que fatores como luz, presença de oxigênio, temperatura, enzimas, entre outros afetam a estabilidade do ácido ascórbico em soluções ou em alimentos. No entanto, quando a matriz em que o ácido está presente é ainda submetida ao processo de secagem, outras variáveis e combinações podem influenciar e afetar o conteúdo do nutriente no produto final.

Todas essas variáveis vão afetar a composição da amostra ao longo do tempo, fazendo com que a cinética de degradação seja afetada de forma diferente. E é por isso que o fenômeno oxidativo do ácido ascórbico e de outros nutrientes em alimentos submetidos à secagem não é de fácil compreensão. Além da composição, a estrutura física do material é alterada à medida que o processo evolui.

No presente estudo, em princípio, a maior retenção no produto seco sob atmosfera modificada por etanol pode apenas ser relacionada de forma indireta à redução do tempo de processo que também é resultante desta variável.

Para melhor compreensão da degradação do ácido ascórbico durante o processo de secagem de abacaxi, uma das etapas do presente trabalho teve como objetivo investigar sua cinética. Os resultados obtidos neste estudo serão apresentados e discutidos no item 5.2.4.

5.2.2.1 Retenção do ácido L-ascórbico em abacaxi seco durante armazenagem

Além da preocupação da manutenção de nutrientes essenciais durante o processamento de alimentos, este raciocínio deve muitas vezes se estender às etapas seguintes da cadeia produtiva. Do ponto de vista de cadeia produtiva, partindo da matéria prima e chegando ao consumidor, o produto deve ainda manter sua estabilidade ao longo de sua armazenagem.

Sabe-se que a atividade de água de um alimento é fator determinante na estabilidade nutricional e na segurança microbiológica do mesmo e que a secagem é considerada um método de conservação, pois atua na redução desta propriedade.

Conforme comentado no item 4.5.2, a escolha do teor de umidade final das amostras de abacaxi foi estabelecida tendo como base as determinações realizadas por Braga (2007) em um produto comercial. Apenas para complementar os resultados de retenção do ácido L-ascórbico durante o processamento, optou-se por analisar o conteúdo do nutriente no abacaxi desidratado após um período de armazenagem.

Como o objetivo principal deste trabalho é verificar a retenção do ácido L-ascórbico durante a secagem, escolheu-se apenas uma das condições aplicadas para este estudo. Realizaram-se dois experimentos de secagem a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal. Optou-se por essa condição devido ao alto valor de retenção obtido e pelo tempo requerido de secagem. A atmosfera de secagem não foi modificada pelo etanol, pois se considerou que, para este caso, o teor obtido sem a modificação seria suficiente. Vale ressaltar que a principal investigação deste estudo é a influência da atmosfera de secagem no processo de secagem e não possíveis efeitos do etanol durante o armazenamento.

O objetivo inicial era de analisar as amostras após 10 e 25 dias de armazenagem em condições normais de ambiente. As amostras secas foram revestidas por uma embalagem plástica transparente de PVC (policloreto de vinila), para evitar grande variação do teor de umidade, e por papel alumínio para evitar a exposição direta à luz.

Após 10 dias de armazenamento, a amostra de abacaxi seco foi pesada e seu conteúdo de ácido L-ascórbico foi determinado. Antes mesmo da análise cromatográfica, era possível observar alteração na coloração da amostra durante a armazenagem. A Figura 26 mostra amostras de abacaxi secas antes e após a armazenagem por 10 dias.



Figura 26 – Abacaxi seco (40°C, 0,84 m/s, atmosfera normal): (a) imediatamente após a secagem e (b) armazenado em condições ambiente por 10 dias.

Mesmo assim, fez-se a extração do ácido L-ascórbico e utilizaram-se as mesmas condições de análise das demais etapas do trabalho. No entanto, não foi possível a determinação do teor de ácido L-ascórbico da amostra seca e armazenada por 10 dias. O cromatograma obtido apresentou diversos picos (referentes a diversos compostos) que até então não eram observados nos cromatogramas dos abacaxis. Possivelmente esses picos correspondem à compostos de degradação formados. As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram os cromatogramas de uma solução padrão de ácido L-ascórbico, de uma amostra fresca, de uma amostra seca e analisada logo após a secagem e da amostra seca em condições semelhante e armazenada por 10 dias, respectivamente. Devido ao resultado obtido, não se analisou a amostra referente ao 25º dia de armazenamento.

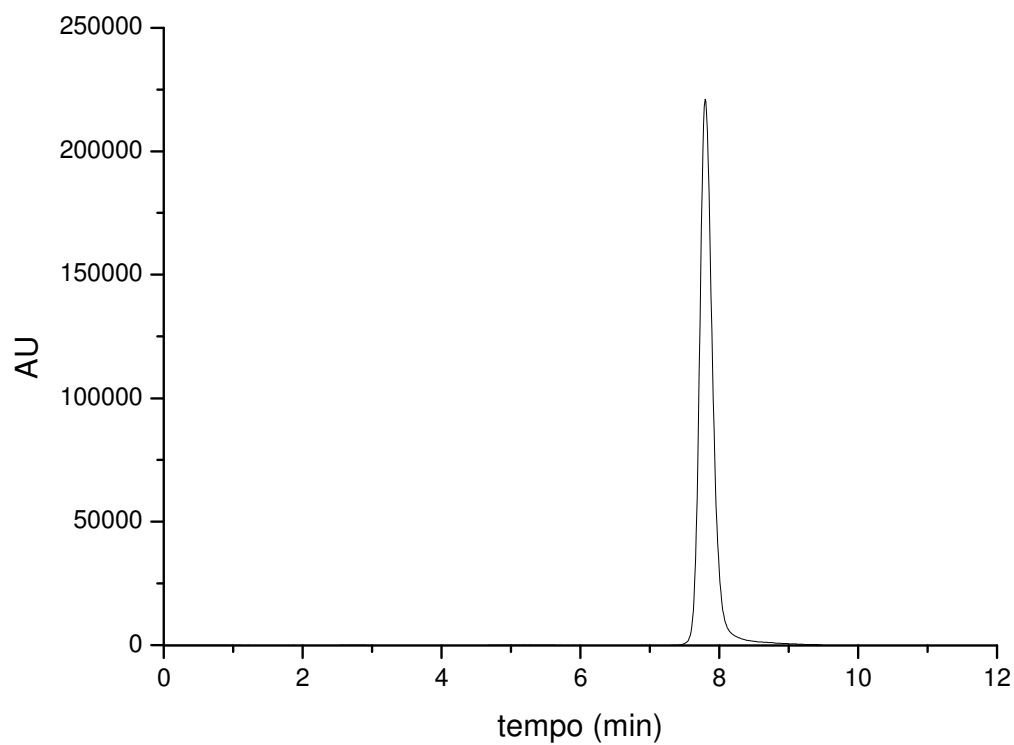


Figura 27 – Cromatograma de uma solução de ácido L-ascórbico padrão em tampão fosfato.

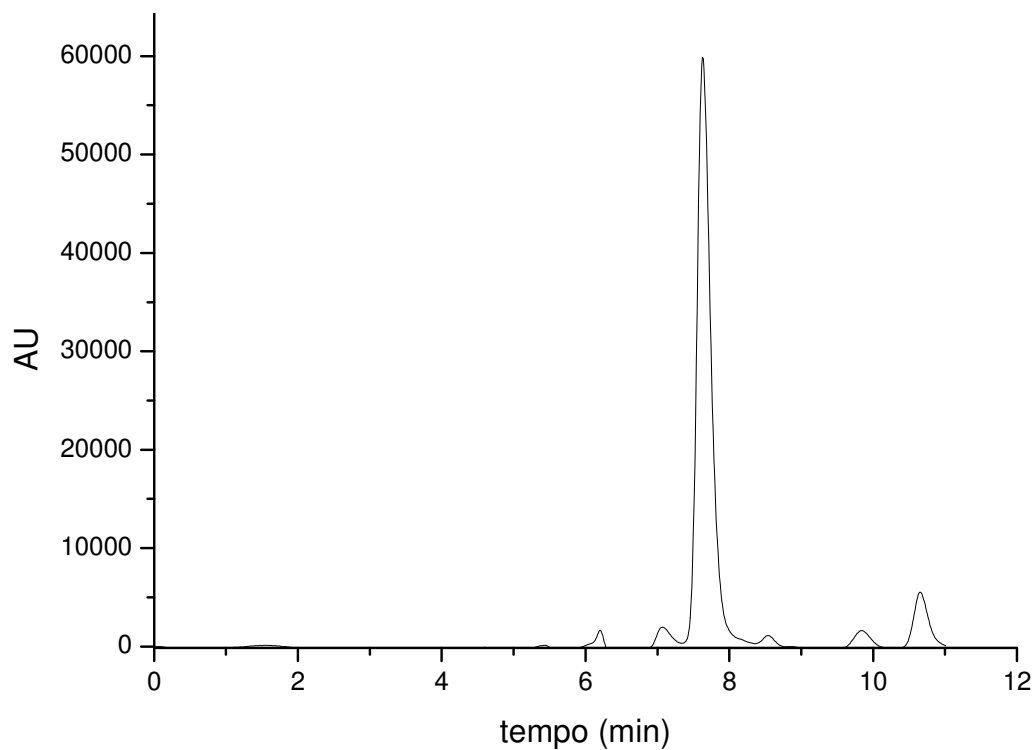


Figura 28 – Cromatograma da amostra de abacaxi antes da secagem e armazenagem (fresco).

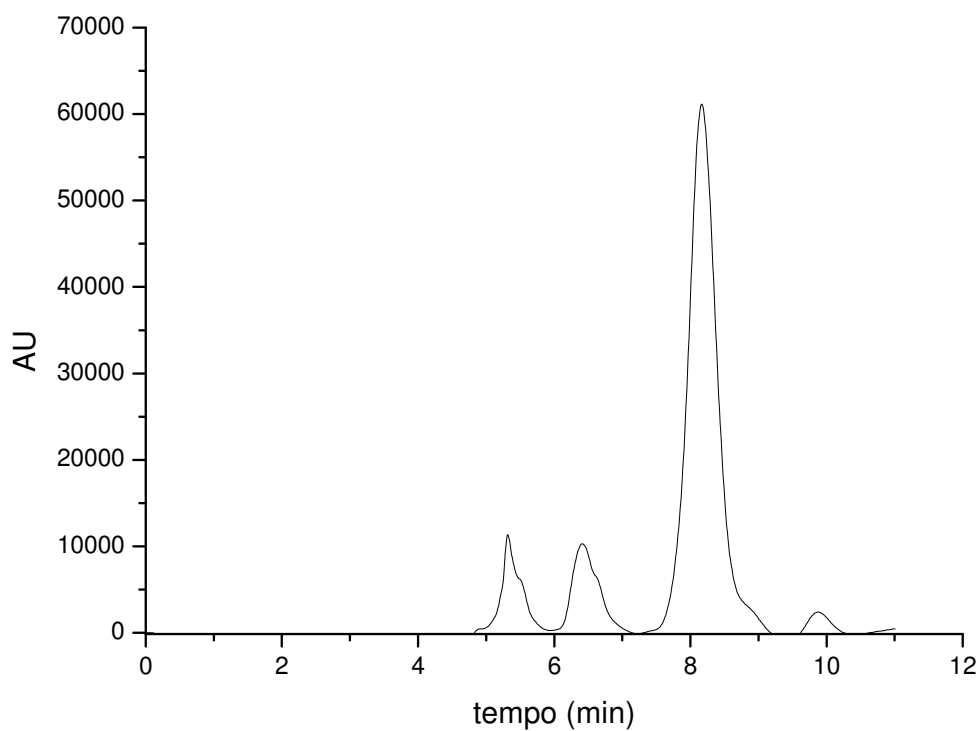


Figura 29 – Cromatograma de uma amostra seca (40°C, 0,84m/s, atmosfera normal) analisada após a secagem.

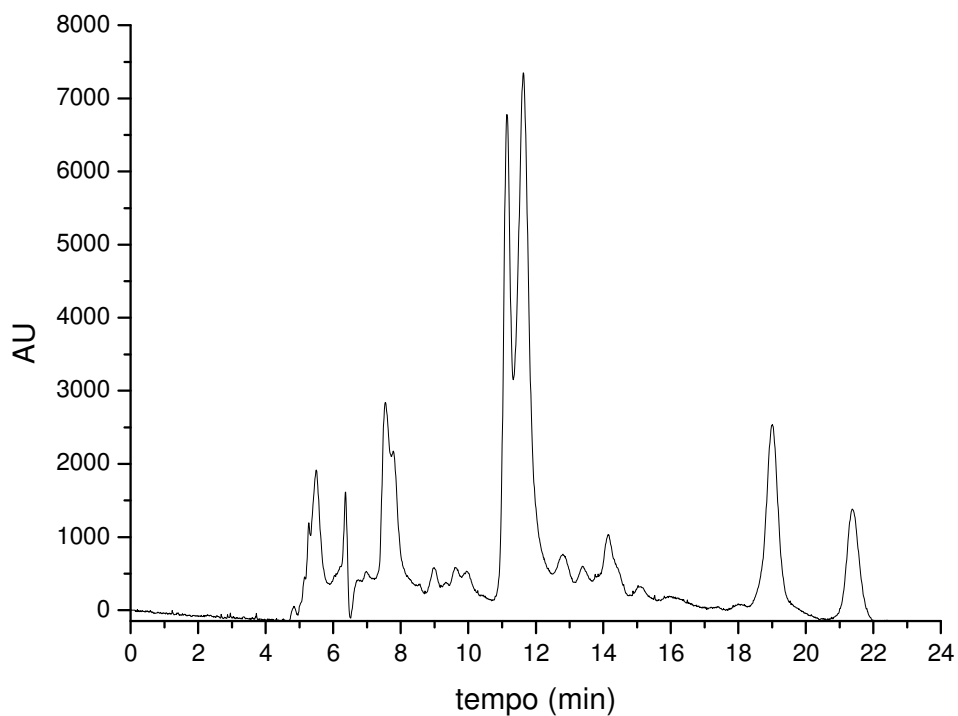


Figura 30 – Cromatograma da amostra seca (40°C, 0,84m/s, atmosfera normal) e armazenada por 10 dias.

Vale ressaltar que este foi apenas um estudo investigativo e preliminar, mas que serve como indicativo de que o teor de umidade de 27% (base úmida) deve ser revisto para a realização de estudos futuros, de forma a garantir a estabilidade ao produto final do ponto de vista do teor de ácido L-ascórbico. De acordo com Hubinger et al. (1992), esse teor final de umidade corresponde à atividade de água de 0,8.

5.2.3 Cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante a secagem

Tendo como base o estudo da retenção do ácido L-ascórbico apresentado no item 5.2.2, o estudo da cinética de degradação do mesmo nutriente foi realizado. Como proposto inicialmente, escolheu-se uma das condições de secagem estudadas até então para a realização dos experimentos que serão apresentados a seguir. Com o intuito de verificar a influência da presença do etanol na taxa de reação de degradação do referido composto, os ensaios foram realizados sob as duas condições de atmosfera.

Os experimentos de secagem foram realizados à temperatura de 60°C e velocidade do ar de 0,84 m/s. Inicialmente pensou-se em optar pela condição que retivesse uma maior concentração de ácido L-ascórbico no material seco. No entanto, como a retenção observada foi alta, acreditou-se que o intervalo investigado seria muito próximo ao valor máximo de retenção, o que talvez não permitiria a observação de uma variação mensurável dada à metodologia aplicada. Como se utiliza uma fruta para cada corrida, houve a preocupação que a variabilidade natural pudesse dificultar a análise dos resultados obtidos. Por isso, a condição de 60°C foi escolhida para a presente etapa.

Com o objetivo de investigar a degradação do ácido ao longo do processo, definiram-se intervalos de tempo de secagem e realizaram-se as análises de seu teor. A variação deste durante o tempo foi calculada e está apresentada na Figura 31. Essa variação está expressa como a razão entre a concentração inicial da amostra e sua concentração após o intervalo de tempo correspondente. Os teores de umidade iniciais das amostras frescas variaram entre 86-90% (base úmida).

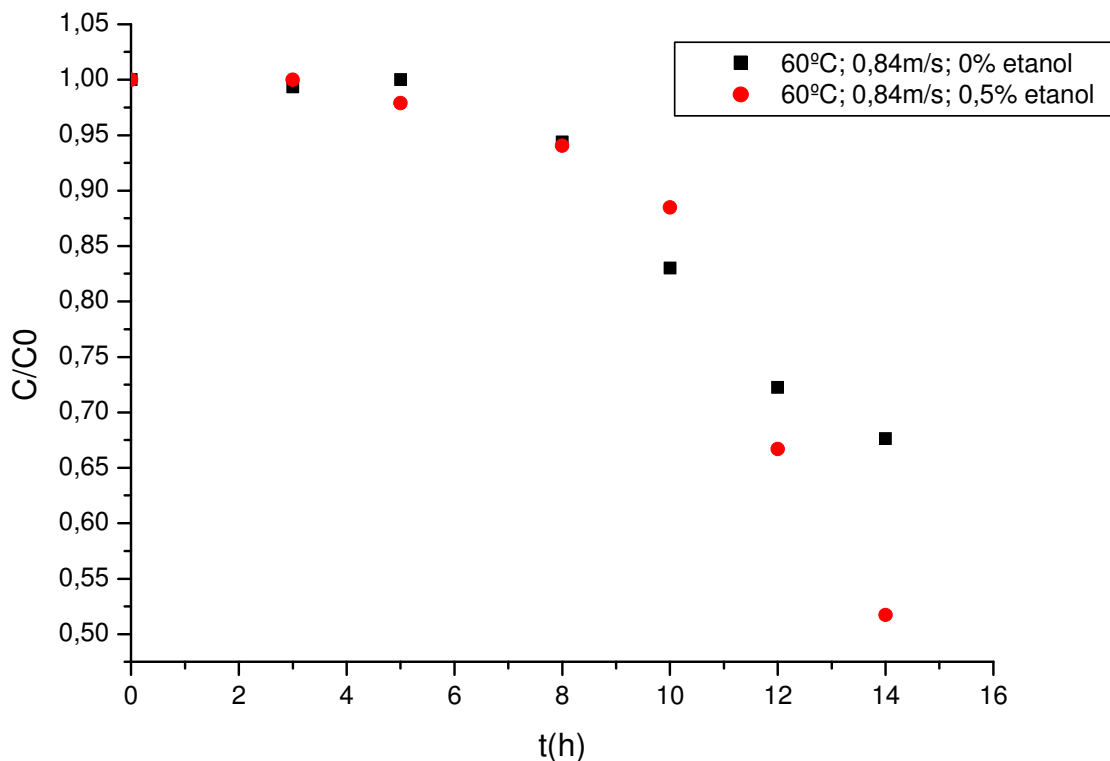


Figura 31 – Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada.

Duas observações podem ser feitas a partir da Figura 31. A primeira é com relação ao comportamento inicial de ambas as curvas. Tanto para a condição sob atmosfera normal como para a em atmosfera modificada, o início do processo apresentou uma baixa taxa de reação de degradação do ácido L-ascórbico. Não houve diferença entre o teor medido na amostra submetida à secagem após 3 horas e na amostra fresca. É importante comentar que esta observação não implica que também não tenha havido degradação do composto durante esse período. Além das variáveis que afetam o mecanismo de degradação do ácido ascórbico em uma matriz alimentícia, há ainda a variação entre as concentrações da fatia fresca e daquela submetida ao processo. Ramallo e Mascheroni (2004) reportaram que a região próxima à coroa apresenta uma maior concentração de ácido ascórbico do que a região próxima à base do abacaxi.

Como comentado no item 4.1.2, utilizou-se a porção central de cada fruto. A fatia superior da porção foi submetida ao processo de secagem e a fatia inferior caracterizada a fim de se obter o conteúdo de ácido L-ascórbico o teor de umidade da fruta fresca. De forma a minimizar essa variável usou-se apenas a porção central de cada fruto.

Uma segunda observação é o comportamento da curva após 5 horas de secagem. Há um aumento da taxa de reação de degradação à medida que o processo evolui e a retenção do ácido L-ascórbico no abacaxi reduz significativamente.

A fim de compreender melhor esse mecanismo, foram construídos os gráficos apresentados na Figura 32 que mostra a variação da razão C/C_0 em relação à razão X/X_0 .

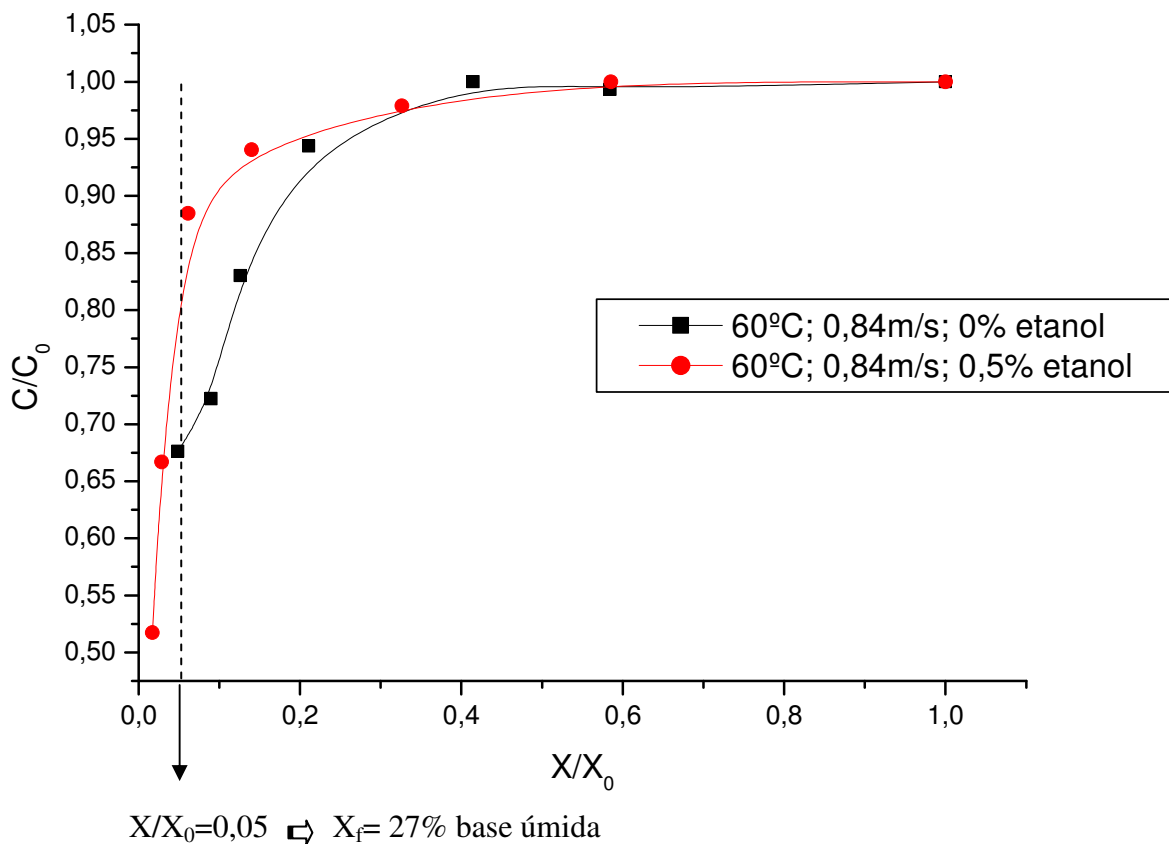


Figura 32 – Retenção do ácido L-ascórbico em abacaxi durante a secagem a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada.

O fenômeno agora pode também ser correlacionado com o teor de umidade da amostra. É possível observar a influência do teor de umidade do material na taxa de degradação do ácido L-ascórbico durante a secagem. Altas taxas de degradação são observadas a medida que o processo evolui e, conseqüentemente, o teor de umidade do sólido é reduzido.

O comportamento observado no início da secagem pode ser justificado por uma combinação de fatores. No início do processo de secagem, a temperatura da amostra ainda é amena. À medida que o processo prossegue, dependendo da taxa de transferência de calor, ela é aquecida. Sabe-se que a temperatura é um fator determinante na estabilidade do ácido ascórbico. Quanto maior a temperatura, maior será a taxa de degradação.

Outro fator é a integridade física da amostra. Durante a secagem, não apenas a composição química do sólido é alterada, mas também sua estrutura física. Khraisheh et al. (2004) também observaram uma baixa taxa de reação de degradação do ácido ascórbico no início do processo de secagem de batatas. Esse efeito foi atribuído à integridade física do tecido vegetal que atua como protetor de componentes oxidativos. Além disso, componentes antioxidantes endógenos podem ser responsáveis por essa baixa taxa.

Goula e Adamopoulos (2006) também observaram essa influência do teor de umidade na taxa de reação de degradação do ácido ascórbico. Naquele estudo, fora observado um aumento da taxa de degradação na faixa entre 95-65% de umidade (base úmida).

Segundo Lee e Labuza (1975), o mecanismo de degradação do ácido ascórbico pode mudar dependendo da faixa de atividade de água estudada. Para valores elevados de atividade de água, o conteúdo de água do alimento pode diluir a concentração do ácido ascórbico, o que induziria uma baixa taxa de reação e degradação. Dessa forma, o comportamento observado nos ensaios de secagem pode ser compreendido.

A análise do efeito do etanol na cinética de degradação pode ser feita de maneira semelhante. A taxa de degradação observada no processo conduzido em atmosfera modificada foi maior do que a observada em atmosfera normal. No

entanto o estudo de retenção apresentado no item 5.2.2 mostrou que o processo em atmosfera modificada parece ser mais vantajoso tendo o ácido ascórbico como parâmetro de análise. Essa confirmação é feita analisando-se a Figura 32. Para a faixa de X/X_0 correspondente a 0,3-0,05 (faixa entre 50-25% de umidade base úmida), a amostra submetida ao processo em atmosfera modificada apresentou maiores concentrações de ácido L-ascórbico, faixa a qual pertence o valor de umidade utilizado no estudo de retenção como teor final. Como a evaporação de água do material seco em atmosfera modificada ocorre de forma mais intensa, o teor de umidade dessas amostras será menor em um mesmo instante de tempo, promovendo, assim, o aumento da taxa de reação de degradação.

Ainda na Figura 32, nota-se que a mudança no comportamento observado no início do processo (baixa taxa de reação) ocorre em uma mesma faixa de teor de umidade tanto na condição em atmosfera normal como em atmosfera modificada. A mesma observação não pode ser feita quando se analisa a retenção do ácido em função do tempo (Figura 31). Isso reforça o efeito do teor de umidade na taxa de degradação do nutriente.

Para o ajuste dos dados obtidos nas corridas de cinética, buscou-se na literatura modelos matemáticos que haviam sido utilizados para o mesmo fim. Verificou-se que a maioria dos trabalhos teve seus dados ajustados pelo modelo de primeira ordem (Eq. 1). Observou-se também trabalhos em que o modelo de Weibull (Eq. 4) apresentara bom ajuste.

Sendo assim, utilizou-se o modelo de Weibull no ajuste dos dados de cinética deste estudo. Devido ao comportamento global da cinética de degradação do ácido L-ascórbico neste trabalho, o modelo de primeira ordem possivelmente não apresentaria um bom ajuste. Como alternativa de investigar o ajuste do modelo exponencial nos dados de cinética, poder-se-ia analisar ao menos o período em que a taxa de degradação foi elevada.

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentados os pontos experimentais de cinética junto com a curva gerada pelo ajuste para as condições de secagem em atmosfera normal e modificada.

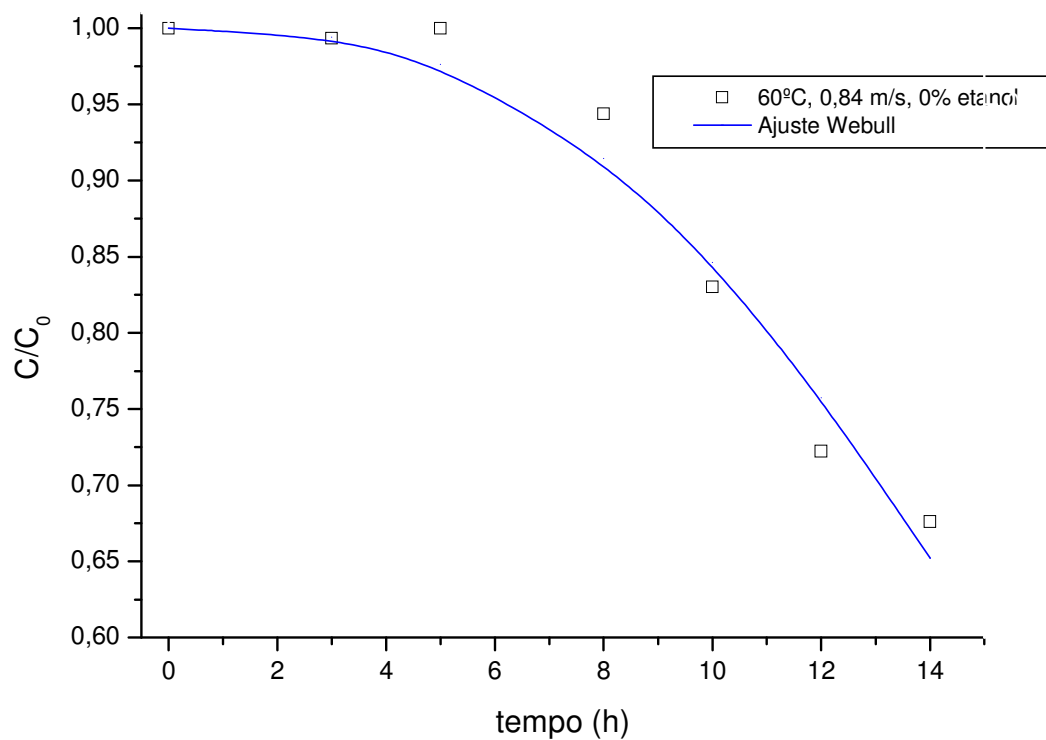


Figura 33 – Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi e curva de ajuste (Modelo de Weibull) referentes aos ensaios realizados a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal.

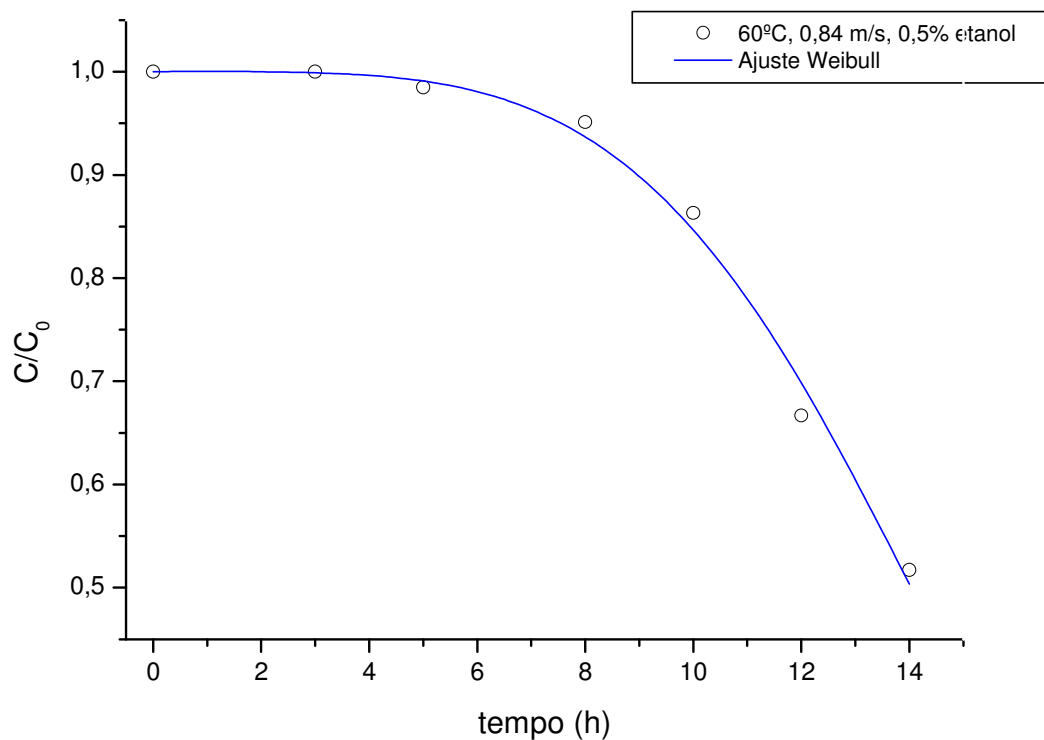


Figura 34 – Cinética de degradação do ácido L-ascórbico em abacaxi e curva de ajuste (Modelo de Weibull) referentes aos ensaios realizados a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada

Os parâmetros de ajuste do modelo assim como o coeficiente de determinação (R^2) obtidos estão na Tabela 12. Nas Figuras 35 e 36 estão apresentados os gráficos de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo. Ambos os gráficos apresentam aleatoriedade e valores de resíduos baixos.

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste dos dados de cinética de degradação de ácido L-ascórbico pelo modelo de Weibull.

| Condição | Parâmetros | | |
|-----------------------------|--------------|---------|--------|
| | α (h) | β | R^2 |
| 60°C, 0,84 m/s, 0% etanol | 18,9 | 2,8 | 0,9695 |
| 60°C, 0,84 m/s, 0,5% etanol | 15,3 | 4,2 | 0,9921 |

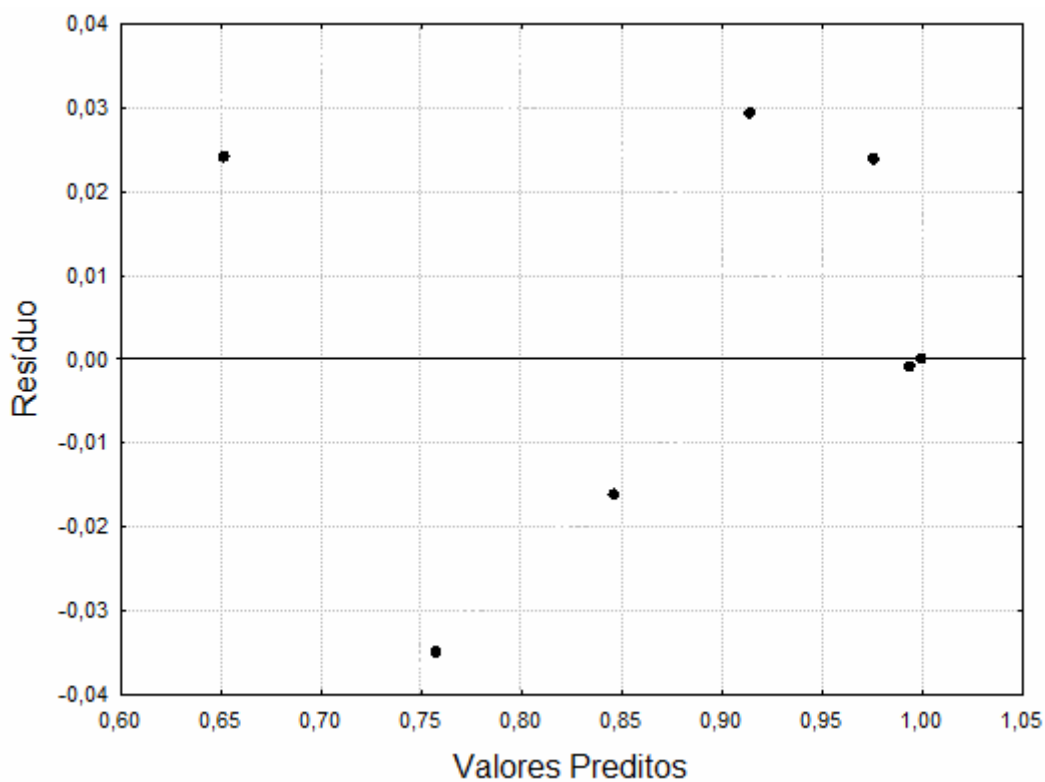


Figura 35 – Resíduo vs. Valores preditos – Ajuste da cinética de degradação do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal.

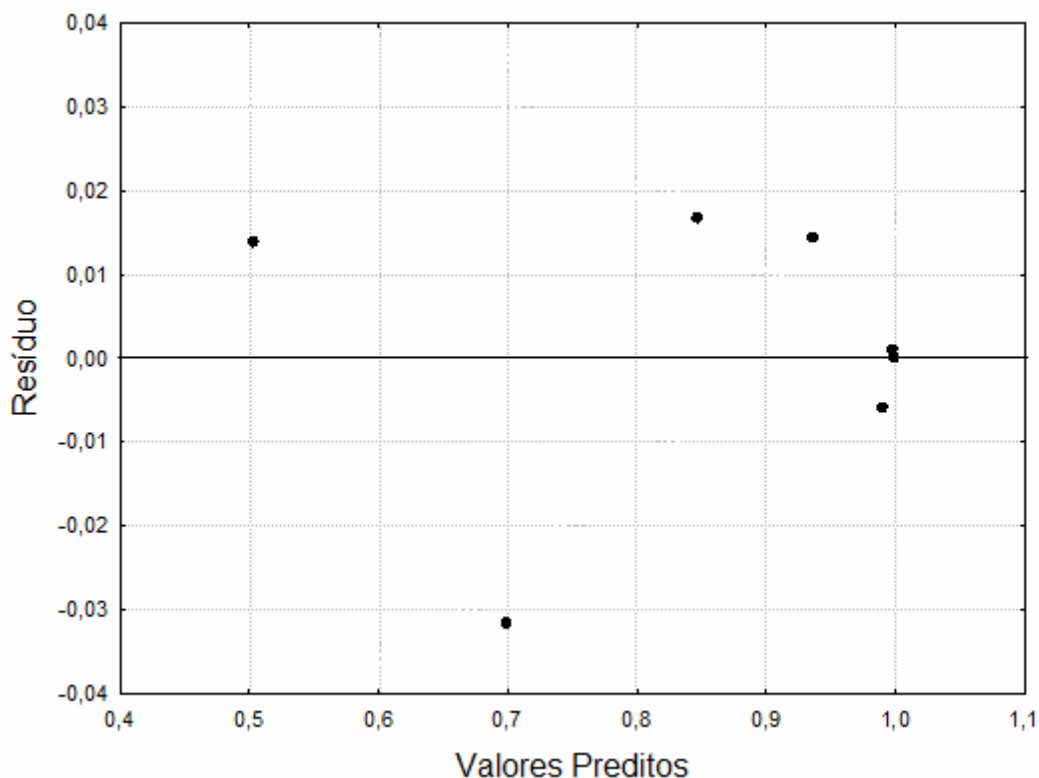


Figura 36 – Resíduo vs. Valores preditos – Ajuste da cinética de degradação do ácido L-ascórbico na secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada.

Tanto os valores de coeficiente de determinação (R^2) obtidos como os gráficos apresentados nas Figuras 35 e 36 mostram que o modelo proposto ajustou muito bem a cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante a secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada. Silva et al. (2005) e Marfil et al. (2008) também tiveram seus dados bem ajustados pelo modelo de Weibull.

Observa-se que os valores do coeficiente β obtidos pelo ajuste dos dados são maiores do que 1, indicando que a taxa de reação aumenta com o tempo. Marfil et al. (2008) também reportaram comportamento semelhante durante a secagem de tomates. Naquela ocasião, os frutos foram cortados pela metade antes de serem submetidos ao processo. Da mesma forma, observaram valores de taxa de degradação mais elevados nos períodos finais de secagem. As equações 5 e 6 apresentam os modelos de cinética obtidos no presente trabalho

para a secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal e modificada, respectivamente.

$$\frac{C}{C_0} = \exp[-(t/18,9)^{2,8}] \quad (5)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp[-(t/15,3)^{4,2}] \quad (6)$$

6 CONCLUSÕES

O estudo da composição do abacaxi em diferentes estádios de maturação permitiu a escolha do fruto a ser submetido ao processo de secagem. Os resultados obtidos mostraram que o conteúdo de ácido L-ascórbico no abacaxi não apresenta uma clara tendência após serem colhidos e armazenados em condições ambientes. Vale ressaltar que esse estudo teve um caráter preliminar.

O uso da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a metodologia de extração e identificação do ácido L-ascórbico nas amostras de abacaxi fresco e seco mostrou-se adequada. É importante destacar a tentativa fracassada do uso de titulação com solução de 2,6 diclorofenolindofenol para análise das mesmas.

Os resultados de secagem obtidos mostraram não apenas quais variáveis mais afetam o tempo de secagem e a retenção do ácido L-ascórbico no produto final, mas também como elas afetam. A temperatura e a composição da atmosfera de secagem foram as variáveis que apresentaram maior efeito sobre as repostas estudadas, dentro dos níveis investigados. A presença do etanol na atmosfera de secagem promoveu uma redução no tempo de secagem e ainda uma maior retenção do ácido L-ascórbico no produto.

A análise das amostras secas e armazenadas em condições ambiente mostrou a baixa estabilidade do ácido L-ascórbico no abacaxi contendo 27% (base úmida) de umidade. Após 10 dias de armazenamento, não foi possível determinar seu conteúdo de ácido L-ascórbico devido ao grande número de compostos presentes no cromatograma e à baixa concentração destes. Além disso, o produto apresentou alterações em sua coloração e aroma.

O estudo da cinética de degradação do ácido L-ascórbico durante a secagem do abacaxi em atmosfera normal e modificada permitiu a observação da influência indireta do etanol na taxa de degradação do composto. A degradação do nutriente quando submetido à atmosfera modificada ocorreu a taxas mais elevadas quando comparadas com o processo tradicional. No entanto, como a evaporação da água do material ocorre de forma mais intensa na presença do

etanol, foi verificada uma faixa de teor de umidade em que a adição deste fluido resulta em maiores valores de retenção no material seco.

A cinética de degradação do ácido L-ascórbico foi ajustada de maneira satisfatória pelo modelo de Weibull, apresentando baixas taxas de degradação no início do processo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, algumas sugestões para a seqüência do estudo podem ser feitas:

- Aplicação do etanol na atmosfera de secagem por períodos de tempo menores que o de processo. Este procedimento permitiria uma melhor investigação da influência do etanol em diferentes períodos da secagem.
- Aplicação do etanol na superfície da amostras antes da secagem.
- Estudo da estabilidade do abacaxi seco contendo 27% (base úmida) de umidade.
- Determinação de isotermas de sorção para o abacaxi.
- Determinação de curvas de cinética de degradação do ácido L-ascórbico em diferentes temperaturas.
- Aplicação de outros fluidos na modificação da atmosfera de secagem.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABONYI, B. I. et al. Quality retention in strawberry and carrot purees dried with refractance window™ system, **Journal of Food Science**, v. 67, n. 2, p. 1051 – 1056, 2001.

ADAM, E. et al. Quality changes of onion by drying, **Nahrung**, v. 44, n. 1, p. 32 – 37, 2000.

ANDOH, Y.; YASUOKA, K. Hydrogen-bonded clusters on the vapor/ethanol-aqueous-solution interface, **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 46, p. 23264-23273, 2006,

ANTONIALI, S. et al. Physico-chemical characterization of “ZARCO HS” yellow bell pepper for different ripeness stages, **Sci. Agric.**, v. 64, n.1, p. 19 – 22, 2007.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of A.O.A.C. Internacional**, 14 ed., Arlington: AOAC, 1984, p.844-845.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of A.O.A.C. Internacional**, 16 ed., Arlington: AOAC, 1995, 37, p. 10..

ASSUNÇÃO, R. B. **Carotenóides e vitamina C em produtos processados de caju em frutos *in natura* de diferentes variedades e localizações geográficas.** Campinas, SP, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BALADY, G. J. et al. Core components of cardiac rehabilitation/secondary prevention programs: 2007 update: a scientific statement from the American Heart Association Exercise, Cardiac Rehabilitation , and Prevention Committee, the Council on Clinical Cardiology; the Councils on Cardiovascular Nursing, Epidemiology and Prevention, and Nutrition, Physical Activity, and Metabolism; and the American Association of Cardiovascular and Pulmonary Rehabilitation, **Circulation**, v. 115, p. 2675 – 2682, 2007.

BALL, G. F. M. **Bioavailability and analysis of vitamins in foods.** Londres: Chapman & Hall, 1998. p. 518-554.

BALL, G. F. M. **Vitamins: their role in the human body**. Oxford: Blackwell Science Ltd, 2004. p. 393-415.

BENASSI, M.T. **Análise dos efeitos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. Campinas, SP, 1990. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BLOCK, G. et al. Which plasma antioxidants are most related to fruit and vegetable consumption?, **American Journal of Epidemiology**, v. 154, p. 1113 – 1118, 2001.

BRAGA, A. M. P. **Estudo da retenção de constituintes voláteis na secagem de abacaxi sob atmosfera modificada**. Campinas, SP, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

CAMERON, E.; PAULING, L. Supplemental ascorbate in the supportive treatment of cancer: prolongation of survival times in terminal human cancer, **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 73, p. 3685 – 3689, 1976.

CAMERON, E.; PAULING, L. Supplemental ascorbate in the supportive treatment of cancer: reevaluation of prolongation of survival times in terminal human cancer, **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 75, p. 4538 – 4542, 1978.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1999.

CHANG, C. et al. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes, **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 478 – 485, 2006.

Di SCALA, K.; CRAPISTE, G. Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper, **LWT – Food Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 789-795, 2008.

EINSTEIN, A. What is a vitamin? . In: COMBS JR., G. F. **The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1999. p. 3-7.

EL-BELTAGY, A.; GAMEA, G. R.; AMER ESSA, A. H. Solar drying characteristics of strawberry, **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 456-464, 2007.

ERENTURK, S. ; GULABOGLU, M. S.; GULTEKIN, S. The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehips during drying, **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 513 – 518, 2005.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**, 2 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980, p. 401-408.

FRÍAS, J. M.; OLIVEIRA, J. C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions, **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 255-262, 2001.

GEIDA - GRUPO EXECUTIVO DE IRRIGAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA. **Aspectos Tecnológicos de alguns produtos agropecuários de interesse da área de irrigação do Nordeste: abacaxi**, Campinas: GEIDA/FCTPTA, 1971.

GIACOMELLI, E. J. **Expansão da abacaxicultura no Brasil**. Campinas: Fundação Cargil, 1982.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Retention of ascorbic acid during drying of tomato halves and tomato pulp, **Drying Technology**, v. 24, p. 57-64, 2006.

GREGORY III, J. F. Vitamins. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 559-567.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Comparison of the retention of 6-gingerol in drying of ginger under modified atmosphere heat pump drying and other drying methods, **Drying Technology**, v.24, n. 1, p. 51-56, 2006a.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods, **Journal of Food Engineering**, v.74, p. 392-401, 2006b.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M.; YEO, K. L. Drying of guava and papaya: impact of different drying methods, **Drying Technology**, v. 24, p. 77-87, 2006c.

HUBINGER, M. D., MENEGALLI, F. C., AGUERRE, R. J., SUAREZ, C. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple, *J. Food Science*, v. 57(6), p. 1405-1407, 1992.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA . **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp>>. Acesso em 6 fevereiro 2008.

ISHAK, S. A. et al. Some physical and chemical properties of ambarella (*Spondias cytherea* Sonn.) at three different stages of maturity, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 819 – 827, 2005.

ISLAM, M. N.; FLINK, J. M. Dehydration of potato: air and solar drying at low air velocities, **Journal of Food Technology**, v. 17, p. 373 – 385, 1982.

IWASE, H.; ONO, I. Determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in juices by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection using L-cysteine as precolumn reductant, **Journal of Chromatography A**, v. 654, n. 2, p. 215 – 220, 1993.

JOSLYN, M. A.; MILLER, J. Effect of sugars on oxidation of ascorbic acid: I. kinetics of auto-oxidation of ascorbic acid, **Food Research**, v.14, p. 325-339, 1949.

KADER, A. A.; ZAGORY, D.; KERBEL, E. L. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 28, n. 1, p. 1 – 31, 1989.

KALIORA, A. C.; DEDOUSSI, G. V. Z.; SCHMIDT, H. Dietary antioxidants in preventing atherogenesis, **Atherosclerosis**, v. 187, p. 1 – 17, 2006.

KARATAS, F.; KAMIŞLI, F. Variations of vitamins (A, C and E) and MDA in apricots dried in IR and microwave, **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 662 – 668, 2007.

KEEY, R.B. **Drying: principles and practice**. Oxford: Pergamon, 1972.

KERKHOFS, N. S. ; LISTER, C. E. ; SAVAGE, G. P. Change in colour and antioxidant content of tomato cultivars following forced-air drying, **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 60, p. 117 - 121, 2005.

KHAW, K. T. et al. Relation between plasma ascorbic acid and mortality in men and women in EPIC-Norfolk prospective study: a prospective population study, **Lancet**, v. 357, p. 657 – 663, 2001.

KHRAISHEH, M. A. M.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying, **Food Research Interational**, v. 37, p. 497-503, 2004.

KIRK, J.; DENNISON, D.; KOKOCZKA, P.; HELDMAN, D. Degradation os ascorbic acid in a dehydrated food system, **Journal of Food Science**, v. 42, n.5, p. 1274-1279, 1977.

KONGSOONTORNKIJKUL, P.; EKWONGSUPASARN, P.; CHIEWCHAN, N.; DEVAHASTIN, S. Effects of drying methods and tea preparation temperature on the amount of vitamin C in Indian gooseberry tea, **Drying Technology**, v. 24, n. 11, p. 1509-1513, 2006.

LEE, S. H.; LABUZA, T. P. Destruction of ascorbic acid as a function of water activity, **Journal of Food Science**, v. 40, p. 370-373, 1975.

LEE, Y. C.; KIRK, J. R.; BEDFORD, C. L.; HELDMAN, D. R. Kinetics and computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as functions of temperature, pH and metal catalyst, **Journal of Food Science**, v. 42, n.3, p. 640-644, 1977.

LEWICKI, P. P. Design of hot air drying for better foods, **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 153 – 163, 2006.

LI, Y.; SCHELLHORN, H. E. New developments and novel therapeutic perspectives for vitamin C, **Journal of Nutrition**, v. 137, p. 2171 – 2184, 2007.

LIN, S. H.; AGALLOCO, J. Degradation kinetics of ascorbic acid, **Process Biochemistry**, p. 22-24, 1979.

LIU, S. et al. Fruit and vegetable intake and risk of cardiovascular disease: the women's health study, **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 72, p. 922 – 928, 2000.

MARFIL, P. H. M.; SANTOS, E. M.; TELIS, V. R. N. Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions, **LWT – Food Science and Technology**, 2008. (doi: 10.1016/j.lwt.2007.11.003)

MARQUES, L. G.; SILVEIRA, A. M.; FREIRE, J. T.. Freeze-drying characteristics of tropical fruits, **Drying Technology**, vol. 24, p. 457- 463, 2006.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T.. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.), **Chemical Engineering and Processing**, vol. 46, p. 451-457, 2007.

MARTINEZ, S. et al. The effects of ripening stage and processing systems on vitamin C content in sweet peppers (*Capsicum annuum* L.), **International Journal of Food Science and Nutrition**, v. 56, n.1, p. 45 – 51, 2005.

McMINN, W. A. M; MAGEE, T. R. A. Quality and physical structure of dehydrated starch-based system, **Dryinh Technology**, v. 15, n. 6-8, p. 1961 – 1971, 1997.

MEDINA, J. C. **Abacaxi – da cultura ao processamento e comercialização**. In: Série Frutas Tropicais 2, Campinas: Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, ITAL, 1978.

MISHKIN, M.; SAGUY, I; KAREL, M. Minimizing ascorbic acid loss during air drying with a constraint on enzyme inactivation for a hypothetical foodstuff, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 7, p. 193-211, 1983.

MISHKIN, M.; SAGUY, I; KAREL, M. Optimization of nutrient retention during processing: ascorbic acid in potato dehydration, **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1262-1266, 1984.

MORAIS, M. M. **Estudo da retenção de aroma de abacaxi na secagem em atmosfera normal e modificada**. Campinas, SP, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

MORAIS, M. M.; SILVA, M. A. Aroma Retention during drying in modified and controlled atmosphere. In: ORSAT, V; RAGHAVAN, G. S. V.; KUDRA, T. **Proceedings of 3rd Inter-American Drying Conference (IADC 2005)**. Montreal: McGill University, 2005. CD-ROM

MORAIS, M. M.; BRAGA, A. M. P.; SILVA, M. A. Drying of pineapple in modified and controlled atmosphere: aroma retention. In: FARKAS, I. **Proceedings of the 15th International Drying Symposium (IDS 2006)**. Budapest: Szent István University Pub., 2006, vol. A, p. 120-124.

MOSER, U.; BENDICH, A. Vitamin C. In: MACHLIN, L. J. **Handbook of vitamins**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 1991. p. 195-224.

NAGAOKA, S. et al. Kinetics of the reaction by vitamin E is regenerated which natural by vitamin C, **Chem. Phys. Lipids**, v. 146, p. 26 – 32, 2007.

NEGI, P. S.; ROY, S. K. Effect of blanching and drying methods on β -carotene, ascorbic acid and chlorophyll retention of leafy vegetables, **Food Science and Technology**, v. 33, p. 295-298, 2000.

NICOLETI, J. F.; SILVEIRA JR., V.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. T. Influence of drying conditions on ascorbic acid during convective drying of whole persimmons, **Drying Technology**, v. 25, n.5, p. 891-899, 2007.

NIESPEROS-CARRIEDO, M. O.; BUSLIG, B. B.; SHAW, P. E. Simultaneous detection of dehydroascorbic, ascorbic, and some organic acids in fruits and vegetables by HPLC, **J. Agric. Food Chem.**, v. 40, p. 1127 – 1130, 1992.

NIJHUIS, H. H.; TORRINGA, E.; LUYTEN, H.; RENÉ, F.; JONES, P.; FUNEBO, T.; OHLSSON, T. Research needs and opportunities in the dry conservation of fruits and vegetables, **Drying Technology**, v. 14, n. 06, p. 1429 – 1457, 1996.

NISSEN, S. E. et al. Statin therapy, LDL cholesterol, C-reactive protein, and coronary artery disease, **New England Journal of Medicine**, v. 352, p. 29 – 38, 2005.

NOGUEIRA, J. N. et al. Efeito do armazenamento nos teores de ácido ascórbico e beta-caroyeno em goiaba (*Psidium guayava* L.) liofilizada, **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 28, n. 4, p. 363 – 377, 1978.

OLLIVER, M. Ascorbic Acid. In: HARRIS e SEBRELL. **The vitamins**. New York: Academic Press, 1967. v.1, p. 359-367.

ORIKASA, T.; WU, L.; SHIINA, T.; TAGAWA, A. Drying characteristics of kiwi fruit during hot air drying, **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 303-308, 2008.

OZKAN, I. A.; AKBUDAK, B.; AKBUDAK, N. Microwave drying characteristics of spinach, **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 577 – 583, 2007.

PIGA, A. et al. Hot air dehydration of figs (*Ficus carica* L.): drying kinetics and quality loss, **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 793 – 799, 2004.

RAMALLO, L. A.; MASCHERONI, R. H. Prediction and determination of ascorbic acid content during pineapple drying. In: SILVA, M. A., ROCHA, S. C. S. **Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)**. Campinas-SP, 2004, vol. C, p. 1984-1991.

RAMESH, M. N. et al. Studies on inert gas processing of vegetables, **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 199 – 205, 1999.

RAMESH, M. N. et al. Influence of processing parameters on the drying of spice paprika, **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 63 – 72, 2001.

RAOULT-WACK, A. L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods, **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, p. 255 – 260, 1994.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review, **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 311 – 319, 2001.

REBOUCHE, C. J. Ascorbic acid and carnitine biosynthesis, **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, p. 1147S – 1147S, 1991.

RIEMER, J.; KAREL, M. Shelf-life of vitamin C during food storage: prediction of L-ascorbic acid retention in dehydrated tomato juice, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 1, n.4, p. 293-312, 1977.

ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Ascorbic acid destruction in aqueous model systems: an additional discussion, **J. Sci. Food Agric.**, v. 81, p. 1433-1439, 2001.

SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D. Evaluation of total carotenoids and ascorbic acid in osmotic pretreated guavas during convective drying, **Italian Journal of Food Science**, v. 17, n.3, p. 305-314, 2005.

SANTOS, P. H. S.; SILVA, M. A. Retention of Vitamin C in drying processes of fruits and vegetables – a review, **Drying Technology**, v. 26, n. 12, 2008. (aceito para publicação em 28/08/2008).

SCHULTZ, P.; SCHLÜNDER, E. U. Influence of additives on crust formation during drying, **Chemical Engineering and Processing**, v. 28, p. 133 – 142, 1990.

SHITANDA, D; WANJALA, N. V. Effect of different drying methods on the quality of jute (*Corchorus olitorius* L.), **Drying Technology**, v. 24, p. 95-98, 2006.

SILVA, M. A. **Fisiologia pós-colheita de abacaxi cultivares Pérola e Smooth Cayenne**. Campinas, SP, 1980. p. 6– 12; 79– 81. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

SILVA, M. A.; PINEDO, R. A.; KIECKBUSCH, T. G. Ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of camu-camu (*Myrciaria dubia* [H.B.K.] McVaugh) slices at different air temperatures, **Drying Technology**, v. 23, p. 2277 – 2287, 2005.

SINGH, A. K.; GOSWAMI, T. K. Controlled atmosphere storage of fruits and vegetables: a review, **Journal of Food Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 1 – 7, 2006.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R.; KIRK, J. R. Kinetics of quality degradation: ascorbic acid oxidation in infant formula during storage, **Journal of Food Science**, v.41, p. 304-307, 1976.

SOARES, F. D. et al. Volatile and non-volatile chemical composition of the white guava fruit (*Psidium guajava*) at different stages of maturity, **Food Chemistry**, v. 100, p. 15 – 21, 2007.

SOUZA JR., A. J. Industrialização do abacaxi, **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, n. 30, p. 1-35, 1971.

SPIRONELLO, A. *et al.* Avaliação agrotecnológica e do ciclo de variedades de abacaxizeiro, em duas densidades, em Votuporanga (SP), **Bragantia**, v. 56, n. 2, p. 343-355, 1997.

STEINMETZ, K. A.; POTTER, J. D. Vegetables, fruit, and cancer prevention: a review, **Journal of American Dietetic Association**, v. 96, p. 1027 – 1039, 1996.

STRALSJO, L. *et al.* Total folate content and retention in rosehips (*Rosa ssp.*) after drying, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4291 – 4295, 2003.

SZENT-GYÖRGYI, A. Vitamin C . In: COMBS JR., G. F. **The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1999. p. 3-7.

TACO - TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS. Campinas: NEPA/UNICAMP, 2006. 105p. Disponível em <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/>>. Acesso em 24 de setembro de 2006.

TANIYAMA, Y.; GRIENGLING, K. K. Reactive oxygen species in the vasculature: molecular and cellular mechanisms, **Hypertension**, v. 42, p. 1075 – 1081, 2003.

TAREK, M.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Molecular dynamics investigation of an ethanol-water solution, **Physica A**, v. 231, p. 117-122, 1996.

THOMKAPANICH, O.; SUVARNAKUTA, P.; DEVAHASTIN, S. Study of intermittent low-pressure superheated steam and vacuum drying of a heat-sensitive material, **Drying Technology**, v. 25, p. 205-223, 2007.

TIETZ, M.; SCHLÜNDER E. U. Through drying of paper Part II: Additives in the air improve product quality, **Chemical Engineering and Processing**, v. 32, p. 161 – 165, 1993.

TIMOUMI, S.; MIHOUBI, D. ; ZAGROUBA, F. Shrinkage, vitamin C degradation and aroma losses during infra-red drying of apple slices, **LWT**, v. 40, p. 1648 – 1654, 2007.

UDDIN, M. S., HAWLADER, M. N. A., ZHOU, L. W. An accelerated test model for ascorbic acid degradation in kiwifruit during drying. **Proceedings of the 12th International Drying Symposium (IDS 2000)**. Noordwijkerhout: Elsevier Science B. V., 2000, CD-ROM.

USDA – United States Department of Agriculture. **National Nutrient Database for Standard Reference**. Release 20 (2007). Disponível em <<http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=15868>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2008.

VANAMALA, J. et al. Bioactive compounds of grapefruit (*Citrus paradise* Cv. Rio Red) respond differently to postharvest irradiation, storage, and freeze drying, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 3980 – 3985, 2005.

VIAL, C.; GUILBERT, S. ; CUQ, J. L. Osmotic dehydration of kiwi fruits: influence of process variables on the color and ascorbic acid content, **Sciences des Aliments**, v. 11, p. 63 – 84, 1991.

VILLOTA, R.; KAREL, M. Prediction of ascorbic acid retention during drying: II. Simulation of retention in a model system, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 4, n.3, p. 141-159, 1980.

WITTES, R. E. Vitamin C and cancer, **New England Journal of Medicine**, v. 312, n. 3, p. 178 – 179, 1985.

ZANONI, B. et al. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying, **Food Research International**, v. 31, n. 5, p. 395 - 401, 1999.

APÊNDICE

Dados e ajuste matemático da cinética de secagem de amostras de abacaxi

Tabela A1 – Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,42 m/s em atmosfera normal

| Tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 7,3373 |
| 1,02 | 6,7158 |
| 2,02 | 6,1865 |
| 3,02 | 5,7399 |
| 4,01 | 5,3390 |
| 5,01 | 4,9607 |
| 6,01 | 4,6037 |
| 7,01 | 4,2664 |
| 8,01 | 3,9363 |
| 9,01 | 3,6143 |
| 10,01 | 3,2997 |
| 11,01 | 3,0145 |
| 12,01 | 2,7588 |
| 13,00 | 2,5337 |
| 14,00 | 2,3260 |
| 15,00 | 2,1354 |
| 16,00 | 1,9598 |
| 17,00 | 1,7965 |
| 18,00 | 1,6488 |
| 19,00 | 1,5091 |
| 20,00 | 1,3830 |
| 21,00 | 1,2685 |
| 21,99 | 1,1575 |
| 22,99 | 1,0562 |
| 23,99 | 0,9639 |
| 24,99 | 0,8690 |
| 25,99 | 0,7828 |
| 26,99 | 0,6996 |
| 27,99 | 0,6234 |
| 28,99 | 0,5494 |

| | |
|-------|--------|
| 30,04 | 0,4789 |
| 30,98 | 0,4202 |
| 31,49 | 0,3860 |

Tabela A2 – Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,42 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v)

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 8,3345 |
| 1,02 | 7,6663 |
| 2,02 | 7,0515 |
| 3,02 | 6,4975 |
| 4,02 | 5,9909 |
| 5,02 | 5,5221 |
| 6,02 | 5,0818 |
| 7,02 | 4,6698 |
| 8,02 | 4,2667 |
| 9,01 | 3,8737 |
| 10,01 | 3,5195 |
| 11,01 | 3,2039 |
| 12,01 | 2,9188 |
| 13,01 | 2,6528 |
| 14,01 | 2,4072 |
| 15,01 | 2,1806 |
| 16,01 | 1,9745 |
| 17,01 | 1,7831 |
| 18,00 | 1,6033 |
| 19,00 | 1,4393 |
| 20,00 | 1,2787 |
| 21,00 | 1,1311 |
| 22,00 | 0,9911 |
| 23,00 | 0,8566 |
| 24,00 | 0,7232 |
| 25,00 | 0,5982 |
| 26,00 | 0,4782 |
| 26,86 | 0,3800 |

Tabela A3 – Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera normal

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 7,7998 |
| 0,98 | 7,0886 |
| 1,98 | 6,4269 |
| 2,98 | 5,8593 |
| 3,98 | 5,3608 |
| 4,98 | 4,9051 |
| 5,98 | 4,4881 |
| 6,98 | 4,1058 |
| 7,98 | 3,7583 |
| 8,97 | 3,4401 |
| 9,97 | 3,1525 |
| 10,97 | 2,8944 |
| 11,97 | 2,6603 |
| 12,97 | 2,4456 |
| 13,97 | 2,2451 |
| 14,97 | 2,0645 |
| 15,97 | 1,8932 |
| 16,97 | 1,7328 |
| 17,96 | 1,5863 |
| 18,96 | 1,4487 |
| 19,96 | 1,3236 |
| 20,96 | 1,2108 |
| 21,96 | 1,1083 |
| 22,96 | 1,0126 |
| 23,96 | 0,9240 |
| 24,96 | 0,8423 |
| 25,96 | 0,7673 |
| 26,95 | 0,6978 |
| 27,95 | 0,6290 |
| 28,95 | 0,5641 |

| | |
|-------|--------|
| 29,95 | 0,5082 |
| 30,95 | 0,4552 |
| 31,98 | 0,4072 |
| 32,57 | 0,3813 |

Tabela A4 – Dados da secagem de abacaxi a 40°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v)

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 6,6824 |
| 1,19 | 5,7302 |
| 2,19 | 5,1275 |
| 3,19 | 4,6238 |
| 4,19 | 4,1665 |
| 5,19 | 3,7156 |
| 6,19 | 3,2487 |
| 7,19 | 2,8235 |
| 8,18 | 2,4552 |
| 9,18 | 2,1576 |
| 10,18 | 1,9118 |
| 11,18 | 1,6989 |
| 12,18 | 1,5104 |
| 13,18 | 1,3391 |
| 14,18 | 1,1862 |
| 15,18 | 1,0394 |
| 16,18 | 0,9080 |
| 17,17 | 0,7861 |
| 18,17 | 0,6746 |
| 19,17 | 0,5700 |
| 20,17 | 0,4779 |
| 21,17 | 0,3932 |
| 21,37 | 0,3774 |

Tabela A5 – Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,42 m/s em atmosfera normal

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 7,3488 |
| 0,52 | 6,8432 |
| 1,02 | 6,3070 |
| 1,52 | 5,8060 |
| 2,02 | 5,3429 |
| 2,52 | 4,9156 |
| 3,02 | 4,5188 |
| 3,51 | 4,1490 |
| 4,01 | 3,8076 |
| 4,51 | 3,4888 |
| 5,01 | 3,1919 |
| 5,51 | 2,9145 |
| 6,01 | 2,6544 |
| 6,51 | 2,4094 |
| 7,01 | 2,1773 |
| 7,51 | 1,9602 |
| 8,01 | 1,7557 |
| 8,51 | 1,5642 |
| 9,01 | 1,3853 |
| 9,51 | 1,2182 |
| 10,01 | 1,0641 |
| 10,51 | 0,9230 |
| 11,01 | 0,7953 |
| 11,51 | 0,6821 |
| 12,01 | 0,5819 |
| 12,50 | 0,4951 |
| 13,00 | 0,4220 |
| 13,40 | 0,3706 |

Tabela A6 – Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,42 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v)

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 6,9889 |
| 0,51 | 6,3499 |
| 1,01 | 5,7946 |
| 1,51 | 5,3048 |
| 2,01 | 4,8575 |
| 2,51 | 4,4413 |
| 3,01 | 4,0491 |
| 3,51 | 3,6740 |
| 4,01 | 3,3273 |
| 4,51 | 3,0032 |
| 5,00 | 2,7101 |
| 5,09 | 2,6630 |
| 5,50 | 2,4284 |
| 6,00 | 2,1643 |
| 6,50 | 1,9255 |
| 7,00 | 1,6878 |
| 7,50 | 1,4650 |
| 8,00 | 1,2633 |
| 8,50 | 1,0687 |
| 9,00 | 0,8930 |
| 9,50 | 0,7356 |
| 10,00 | 0,6021 |
| 10,50 | 0,4930 |
| 11,00 | 0,3944 |
| 11,11 | 0,3756 |

Tabela A7 – Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera normal

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 9,5872 |
| 0,52 | 8,7900 |
| 1,02 | 8,0623 |
| 1,52 | 7,4306 |
| 2,01 | 6,8577 |
| 2,51 | 6,3229 |
| 3,01 | 5,8292 |
| 3,51 | 5,3661 |
| 4,01 | 4,9339 |
| 4,51 | 4,5159 |
| 5,01 | 4,1264 |
| 5,51 | 3,7658 |
| 6,01 | 3,4093 |
| 6,51 | 3,0842 |
| 7,01 | 2,7804 |
| 7,51 | 2,5001 |
| 8,01 | 2,2223 |
| 8,51 | 1,9687 |
| 9,01 | 1,7378 |
| 9,51 | 1,5213 |
| 10,01 | 1,3178 |
| 10,51 | 1,1321 |
| 11,00 | 0,9637 |
| 11,50 | 0,8077 |
| 12,00 | 0,6704 |
| 12,50 | 0,5537 |
| 13,00 | 0,4515 |
| 13,36 | 0,3855 |

Tabela A8 – Dados da secagem de abacaxi a 60°C, 0,84 m/s em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v)

| tempo (h) | Teor de umidade (g/g sólido seco) |
|-----------|-----------------------------------|
| 0,00 | 8,8791 |
| 0,49 | 8,2591 |
| 0,95 | 7,6170 |
| 1,50 | 6,9207 |
| 1,96 | 6,3802 |
| 2,51 | 5,7961 |
| 2,97 | 5,3216 |
| 3,51 | 4,7789 |
| 3,98 | 4,3196 |
| 4,52 | 3,8019 |
| 4,99 | 3,3833 |
| 5,53 | 2,9297 |
| 6,00 | 2,5783 |
| 6,54 | 2,2235 |
| 7,01 | 1,9487 |
| 7,55 | 1,6661 |
| 8,02 | 1,4410 |
| 8,48 | 1,2404 |
| 9,02 | 1,0193 |
| 9,49 | 0,8459 |
| 10,03 | 0,6662 |
| 10,50 | 0,5335 |
| 10,96 | 0,4156 |
| 11,14 | 0,3760 |

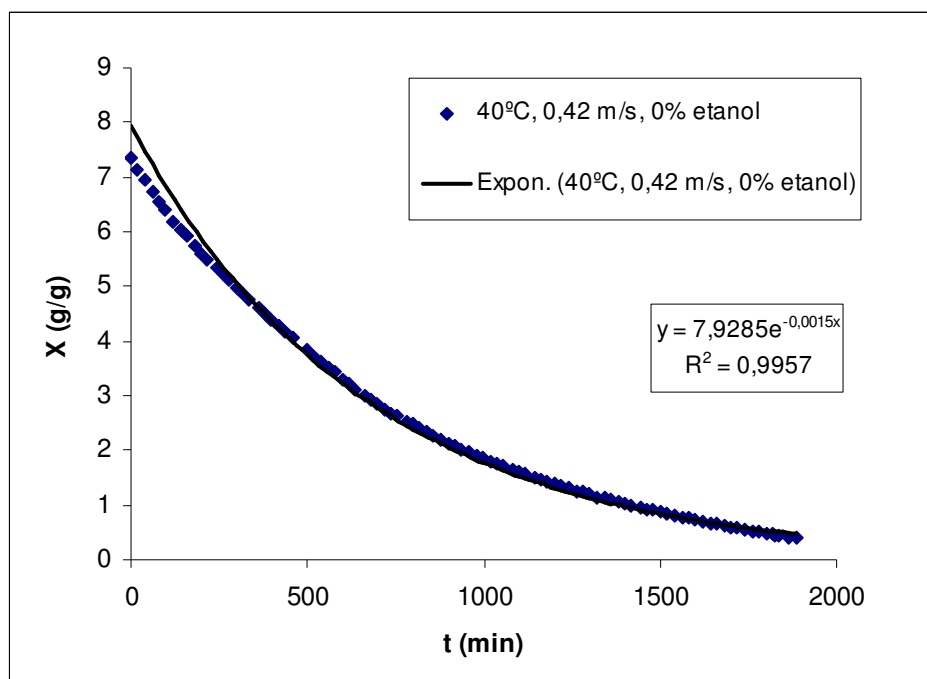


Figura A1 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 40°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

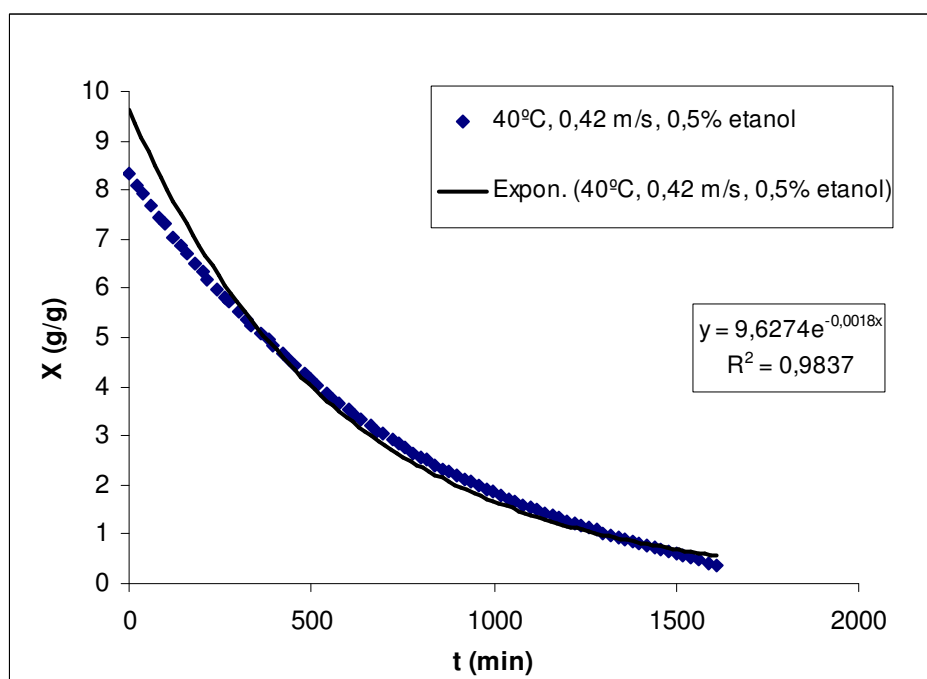


Figura A2 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 40°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

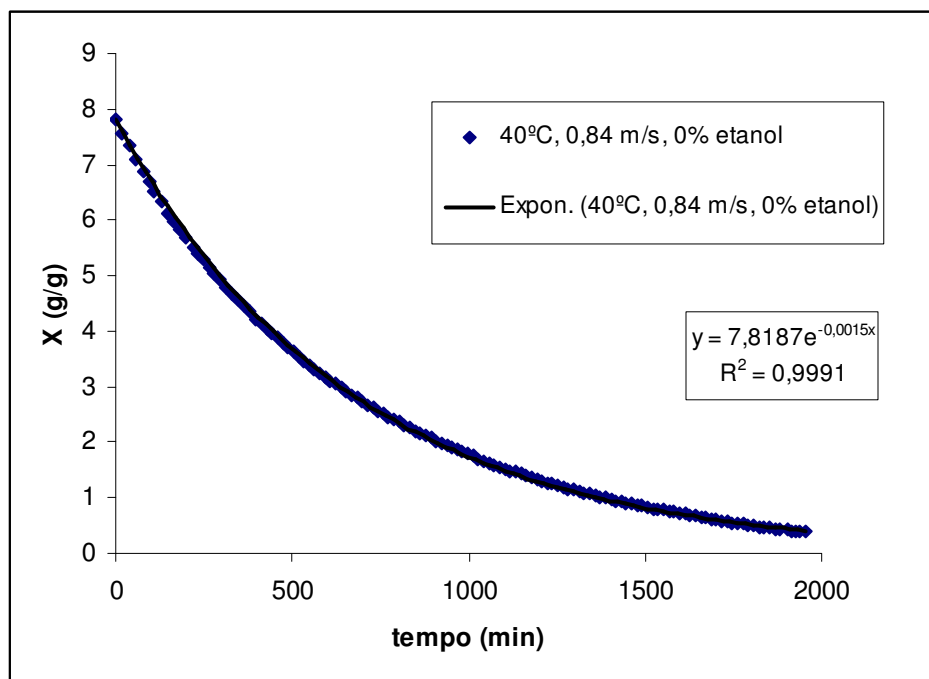


Figura A3 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 40°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

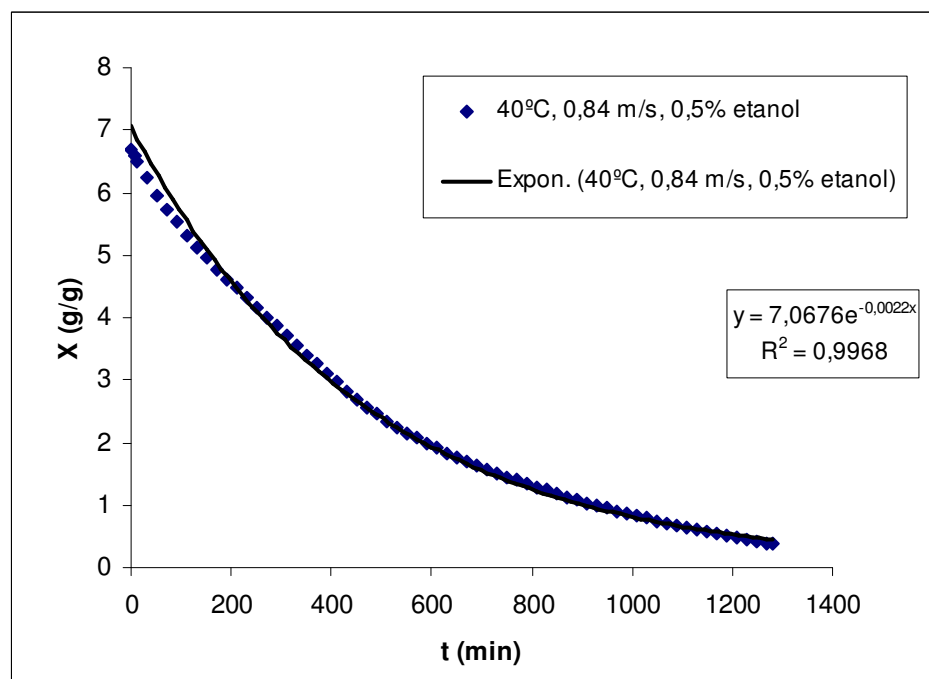


Figura A4 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 40°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

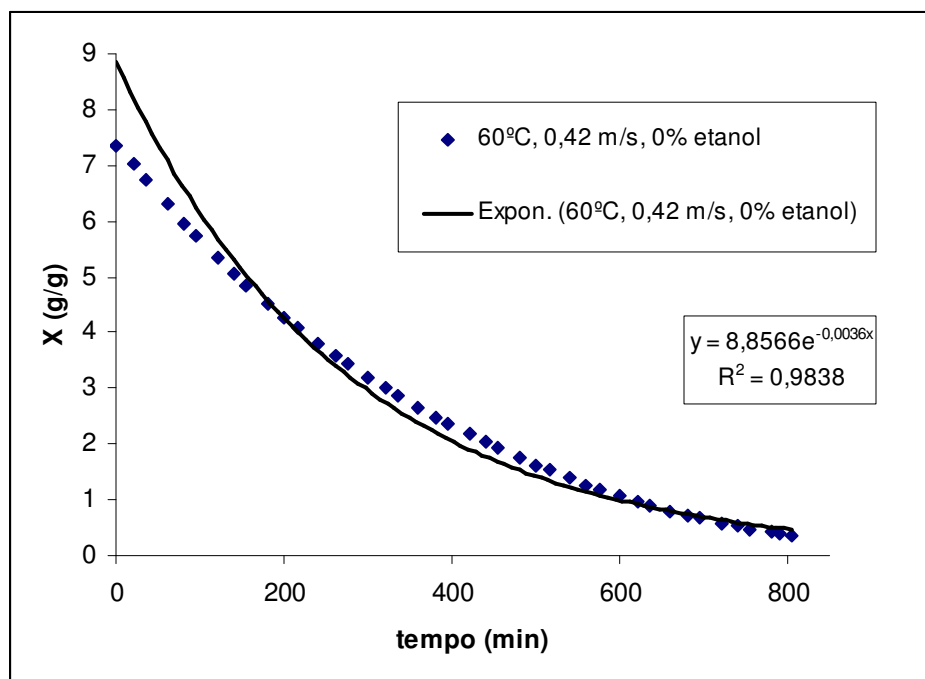


Figura A5 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 60°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

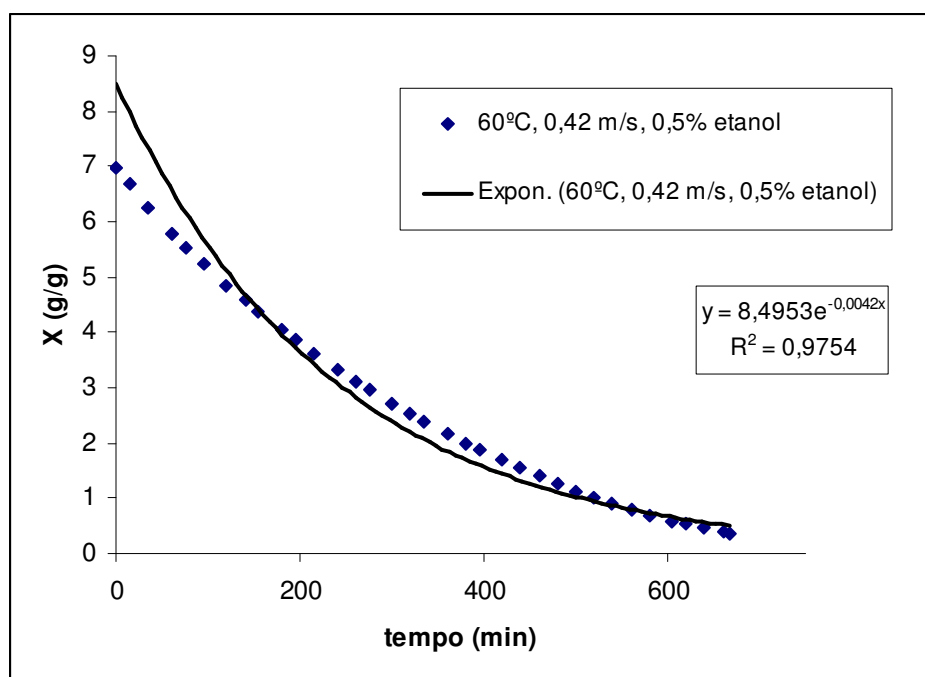


Figura A6 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 60°C, 0,42 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

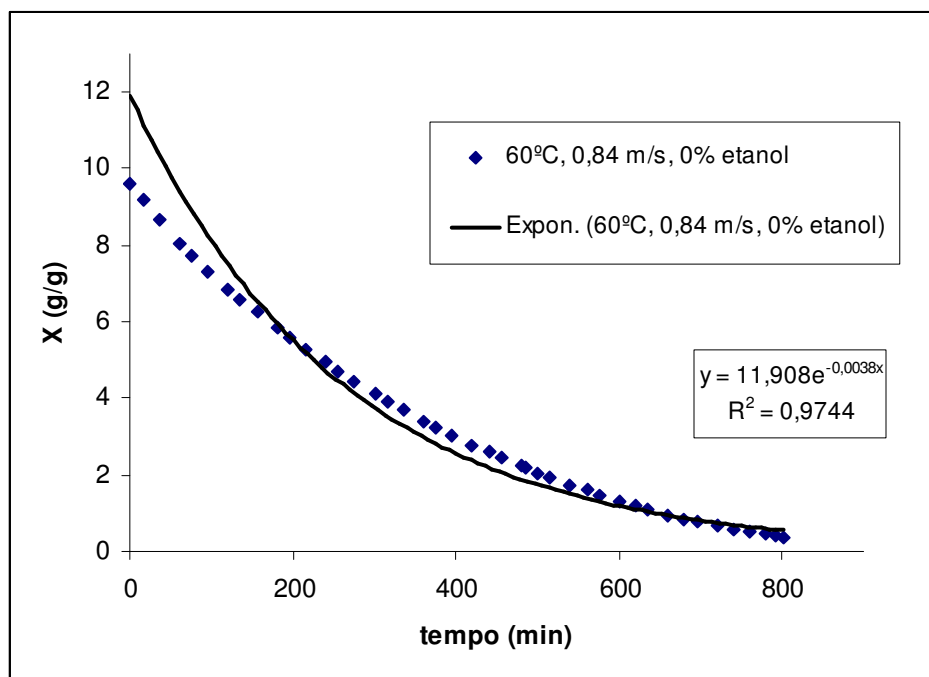


Figura A7 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera normal a 60°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)

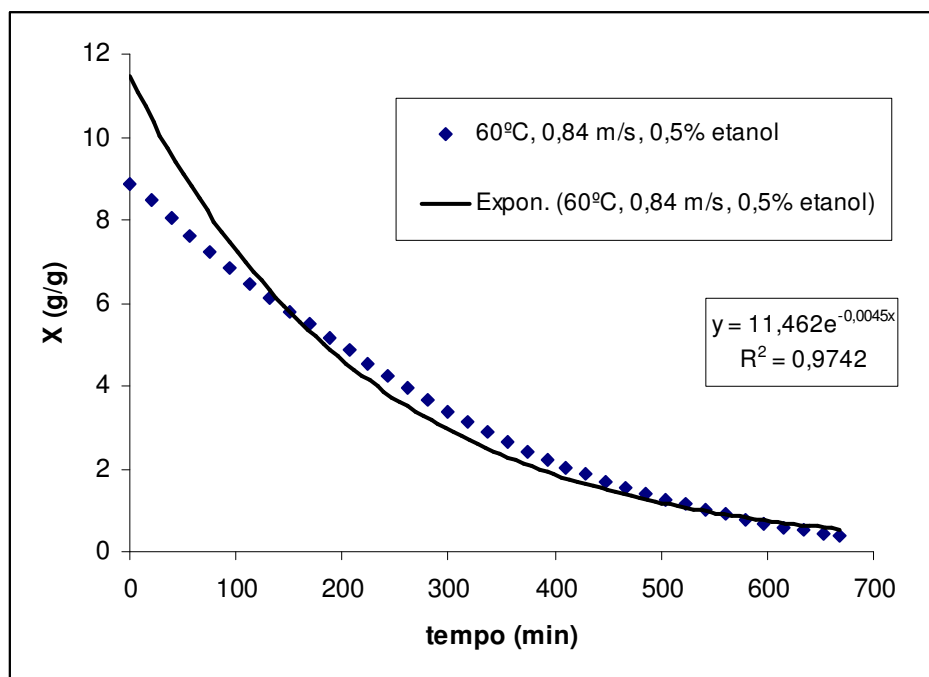


Figura A8 – Cinética e ajuste matemático da secagem de amostras de abacaxi submetidas ao processo em atmosfera modificada pela adição de etanol (0,5% v/v) a 60°C, 0,84 m/s ($X_f = 27\%$ base úmida)