



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

UNICAMP ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DA POLPA DE CAMU-
CAMU (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) CONGELADA
VISANDO A MANUTENÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO E DE
ANTOCIANINAS.**

Autora : Rosalinda Arévalo Pinedo

Orientador : Profº. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Dissertação de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

CAMPINAS, JULHO/2007.

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

Ar34e Arévalo Pinedo, Rosalinda
Estudo da estabilização da polpa de camu-camu
(*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) congelada
visando a manutenção de ácido ascórbico e de
antocianinas. / Rosalinda Arévalo Pinedo.--Campinas,
SP: [s.n.], 2007.

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

1. Mirtace. 2. Polpa de frutas. 3. Vitamina C. 4.
Análise enzimática. 5. Técnicas imunoenzimáticas. 6.
Antocianina. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: study of the stabilization of frozen camu-camu pulp
(*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) in relation the
maintance of ascorbic acid and anthocyanins.

Palavras-chave em Inglês: Camu-camu, Frozen pulp, Ascorbic acid, Cryo-
protectants, Blanching, Anthocyanins.

Área de concentração: Engenharia de Processos

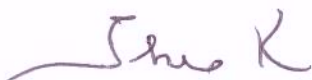
Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Jose Roberto Delalibera Finzer, Alfredo de Almeida
Vitali, Valter Arthur, Flavio Luis Schmidt, Hilary
Castle de Menezes, Fernanda de Paula Collares

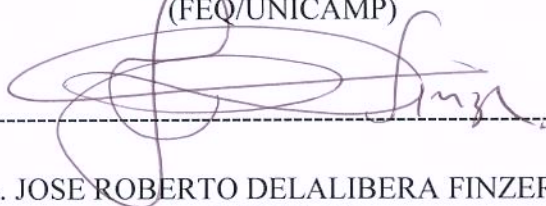
Data da defesa: 12/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

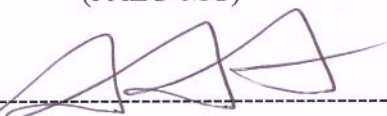
Tese de Doutorado defendida por Rosalinda Arévalo Pinedo e aprovada em 12 de Julho de 2007 pela Banca Examinadora constituída pelos doutores:



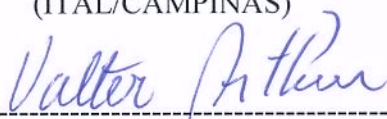
Prof. Dr. THEO GUENTER KIECKBUSCH - ORIENTADOR
(FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. JOSE ROBERTO DELALIBERA FINZER (Titular)
(FAZU-MG)



Prof. Dr. ALFREDO DE ALMEIDA VITALI (Titular)
(ITAL/CAMPINAS)



Prof. Dr. VALTER ARTHUR (Titular)
(CENA/USP)



Prof. Dr. FLAVIO LUIS SCHMIDT (Titular)
(FEA/UNICAMP)

Profª. Dra. HILARY CASTLE DE MENEZES (Suplente)
(FEA/UNICAMP)

Profª. Dra. FERNANDA DE PAULA COLLARES (Suplente)
(FEA/UNICAMP)

200754246

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Rosalinda Arévalo Pinedo e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de julho de 2007.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch - Orientador

Dedico:

Con el inmenso respeto que siento al Prof. Dr. THEO GUENTER KIECKBUSCH, no solo por los conocimientos brindados, mas por ese apoyo incondicional que uno en tierras lejanas necesita sentir, por la fuerza para seguir adelante, y por haber encontrado en él aquel sostén, aquel segundo Padre que te incentiva a seguir el horizonte para descubrir nuevos caminos, decir gracias por todo es poco, y dedicar esta tesis quizás recompense una pequeñísima parte de esa deuda infinita que dejo ante él, quiero retribuir siempre sus enseñanzas, aplicándolas con dignidad y ética profesional, donde quiera que yo vaya muchas gracias Prof. Theo, siempre recordaré su humildad y sus buenos consejos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai nosso, em primeiro lugar, sem Ele nada sou e tudo posso por quê Ele me fortalece. Obrigada Senhor por ter-me concedido os dons necessários para quê, neste momento muito particular da minha vida, eu pudesse conquistar mais um sonho; a Ele, que esteve e está sempre comigo em todos os momentos, rendo graças do mais profundo do meu ser.

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela orientação e ensinamentos transmitidos com objetiva clareza, compreensão, carinho e amizade disponíveis em todas as etapas do curso; e no desenvolvimento deste trabalho, e no cotidiano da vida. Muito obrigada pela ajuda incondicional recebida. Falar obrigada é pouco!. Peço a Deus, que o abençoe a cada dia.

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

Ao CAPES, pela ajuda financeira dispensada, também sou muito grata a FEAPEX/UNICAMP.

Ao Carlos, meu compreensivo esposo, pelo estímulo cotidiano, sendo que nossa força conjunta, permitiu o término deste trabalho. E à minha pequena Carlita Rosalyn, filha amada, que na sua inocência, me impulsiona com seu sorriso, presente maior de Deus na minha vida. Obrigada ainda pelas pequenas ajudas que se fazem grandes!. Ao lado dela, aprendemos coisas que nós, adultos, ainda não sabemos descobrir, como: para Crescer, é necessário Compartilhar!.

Aos professores do DTF da FEQ-UNICAMP, por compartilhar conosco o Saber e mais do que isto, o Afeto.

Ao Professor Cássio H. Abreu-Junior e Henriqueta Gimenes do Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA-USP, Piracicaba, pelo uso de ICP-MS, pela atenção e amizade compartilhada.

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

Ao Professor Javier Telis-Romero da Faculdade de Engenharia e Ciências de alimentos, UNESP-RIO PRETO/SP, pelas análises realizadas, sempre com a maior gentileza.

À Professora Adima da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, pelo uso do reômetro.

À toda minha família, minha querida mãe: Auristela, e a meu querido pai pelo sacrifício, educação e amor que sempre nos deu e pelos bons conselhos para que todos seus filhos sejam mais do que ele, como sempre ele quis, e sei que desde lá onde ele se encontra, me guia. A meus irmãos (a), cunhados (as) e sobrinhos (as) que sempre estiveram dando o apoio moral.

À uma amiga especial Carminha Ligia Quaggio, pelo carinho e amizade incondicional sou muito, muito grata.

Às minhas grandes amigas: Érica M. Zactiti, Leci M. Romero, Elia Maria Navarrete, Kiki Pinheiro, Leda Quast, que estiveram junto a mim nos momentos em que mais precisei, muito obrigada!

De uma forma muito especial quero agradecer a Kitty Merly, Indira, Vilma, Sonia, grandes amigas da graduação que sempre estiveram em contato via Internet, dando esse apoio nos estudos que, apesar da distancia essa amizade permaneça. Também à Daniela, Maria Maury, Oscar Vásquez, pelos ensinamentos e boa vontade de sempre fazer o bem aos demais.

Aos meus amigos: Raul, Pierre Martins, Mariana, Paulo Lovo Junior, Francisleo, Silvania, Mara, Uiram, Lady e também a os meus amigos peruanos Lúdia, Rita e família, Fanny Rossana, Fanny Verônica, Alexander, Anita, Baldo, Denise, Abdon.

Aos técnicos: Karla, Priscila, Ana, Adauto, Luis, Celso, Francisco (FEA-FEQ-UNICAMP) pela ajuda e carinho.

Aos funcionários da FEQ em geral, que de uma ou outra forma sempre estiveram prestes a apoiar.

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

Ao Professor Segundo Arévalo del Águila da FIIA-UNAP, pelo incentivo e força moral que me deu para empreender o Mestrado e hoje culminar o Doutorado, MUITO OBRIGADO, por tudo.

A todos os professores da FIIA-UNAP, pela amizade desenvolvida ao longo dos anos da graduação.

A Jair e Nilda e sua pequena Jainy Victoria, pela amizade e apoio incondicional que sempre nos deram nos momentos difíceis da Carlita, muito obrigado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
LETRAS GREGAS	xvi
CAPITULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. CAMU-CAMU	3
2.2.COMPOSTOS NUTRACÊUTICOS.....	8
2.2.1. Ácido ascórbico (AA)	9
2.2.2. Antocianinas	12
2.2.2.1. Natureza química.....	12
2.2.2.2 Antocianidinas de camu-camu.....	17
2.2.2.3. Estabilidade das antocianinas	19
2.2.2.4. Degradação das antocianinas	20
2. 3. TRANSIÇÃO VÍTREA.....	22
2.3.1. Congelamento e transição vítrea	25
2.3.2. Criopreservação	26
2.4. PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS NO CONGELAMENTO.....	30
2.4.1. Congelamento	30
2.4.2. Fração de gelo formada.....	33
2.4.3. Depressão do ponto de congelamento	35
2.4.4. Condutividade térmica em alimentos	36
2.5. REOLOGIA	37
2.5.1. Fluidos newtonianos	38
2.5.2. Fluidos não-newtonianos	39
a) Modelo da Lei da Potência, PL	40
b) Modelo de Herschel-Bulkley, HB	41
c) Modelo de Casson	41
d) Modelo de Mizrahi-Berk, MB.....	42
2.6. CINÉTICA DA ESTABILIDADE NOS ALIMENTOS	43
2.7. POLPAS DE FRUTAS	44
2.7.1. Processamento da polpa	45
2.7.1.2. Despolpamento.....	47
2.7.2. Inativação enzimática de alimentos	48
CAPITULO 3	50
MATERIAL E MÉTODOS.....	50
3.1. MATÉRIA-PRIMA	50
3.1.1. Camu-camu	50
3.1.2. Aditivos	50
3.2. OBTENÇÃO DA POLPA.....	51
3.2.1. Seleção e limpeza dos frutos.....	51
3.2.2. Inativação enzimática	51
3.2.3. Despolpamento.....	53

3.2.4. Formulação da polpa (aditivos).....	54
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO.....	55
3.3.1. Determinação do conteúdo de umidade ω_a	55
3.3.2. Determinação de Sólidos Solúveis Totais, SST.....	55
3.3.3. Determinação do pH.....	55
3.3.4. Determinação da Acidez Total Titulável, ATT.....	55
3.3.5. Determinação de Ácido Ascórbico, AA.	55
3.3.6. Determinação da cor refletida.....	56
3.3.7. Determinação de antocianinas	57
3.3.8. Determinação da atividade de água a_w	61
3.3.9. Determinação de macro e micro-nutrientes	61
3.3.10. Determinação de parâmetros reológicos da polpa de camu-camu.....	63
3.3.11. Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg)	64
3.3.12. Medida da depressão do ponto de congelamento	65
3.3.13. Determinação da condutividade térmica.....	66
3.4 ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO	68
CAPITULO 4	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAMU-CAMU	71
4.1.1. Tamanho dos frutos	71
4.1.2. Composição química	71
4.1.3. Composição em elementos minerais	75
4.2. INATIVAÇÃO ENZIMÁTICA	78
4.2.1. Efeito da intensidade do tratamento térmico.....	78
4.2.2. Efeito do resfriamento.....	79
4.2.3. Histórico de temperatura no centro da fruta.....	81
4.3. CARATERIZAÇÃO FÍSICA DA POLPA	83
4.3.1. Composição da polpa aditivada.....	83
4.3.2. Transição vítrea	84
4.3.3. Propriedades Termofísicas do Congelamento.....	88
4.3.3.1. Condutividade térmica da polpa de camu-camu.....	92
4.3.4. Comportamento Reológico	97
4.3.4.1. Polpas.....	97
4.3.4.2. Polpa aditivada	104
4.4. ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO	111
4.4.1. Efeito da intensidade de inativação enzimática	111
4.4.1.1 Ácido ascórbico	111
4.4.1.2. Sólidos solúveis e pH.....	116
4.4.2. Armazenamento da polpa de camu-camu com aditivos	119
4.4.2.1. Aspecto geral	119
4.4.2.2. Manutenção de ácido ascórbico	120
4.4.2.3. Sólidos Solúveis Totais e pH	123
4.4.2.4. Cor refletida	125
a) Luminosidade (L*)	125
b) Vermelho (a*).....	126
c) Amarelo (b*)	128
4.4.2.5. Antocianinas	129
CAPÍTULO 5	132

CONCLUSÕES	132
CAPÍTULO 6	136
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
CAPITULO 7	137
BIBLIOGRAFIA	137
ANEXO A	155

RESUMO

O camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K.) é uma fruta nativa da região Amazônica que apresenta um elevado teor de ácido ascórbico e de antocianinas. O presente estudo investigou o processo de conservação por congelamento da polpa de camu-camu cultivada no Estado de São Paulo visando a manutenção de fatores de qualidade.

Frutos do camu-camu foram submetidos a uma inativação enzimática por imersão em água em ebulição por 60, 90, 120 e 180 segundos seguida de esfriamento em água gelada. O tempo limite para manter a integridade do pericarpo foi 120 segundos e nestas condições houve um enriquecimento da polpa com ácido ascórbico extraído da casca, no despulpamento.

Polpas tratadas por 30, 60 e 120 segundos e polpa não-inativada foram armazenadas por 180 dias a temperaturas de 5°C, -10°C e -20°C. O tratamento por 120 segundos manteve os mais altos níveis de ácido ascórbico em todas as situações. O armazenamento a -20°C manteve por pelo menos 135 dias o conteúdo inicial de ácido ascórbico, independentemente da intensidade da inativação térmica.

Polpas inativadas por 120 segundos receberam crio-protetores (15% de goma arábica, 20% de maltodextrina DE 10 e 25% de sacarose) e juntamente com polpa sem aditivos foram submetidas às mesmas condições de armazenamento descritas anteriormente. O comportamento da conservação de ácido ascórbico foi semelhante as das polpas não-aditivadas. A degradação de antocianinas é alta e ocorre nos primeiros 50 dias de armazenamento. Na estocagem a -20°C a retenção foi em torno de 40% de sua concentração inicial, independentemente do tipo de crio-protetor usado. A cor vermelha refletida não sofreu alteração após 180 dias a -20°C, mostrou uma leve descoloração á -10°C, que foi mais intensa a 5°C.

O conteúdo de sólidos solúveis, o pH e a acidez sofreram alteração negligível em todos os ensaios de armazenamento realizados. O estudo foi complementado com um levantamento do comportamento reológico dos produtos, a determinação da condutividade térmica do produto congelado e a Temperatura de Início de Congelamento e o levantamento de termogramas em DSC que permitiram determinar a Temperatura de Transição Vítrea, a Temperatura de Início de Fusão e a Entalpia de Fusão.

Os resultados recomendam o armazenamento á -20°C por preservar a maior parte dos fatores de qualidade da polpa de camu-camu por um longo período, independentemente do tipo de pré-tratamento ou de adição de crio-protetores.

Palavras-Chaves: Camu-camu, polpa congelada, ácido ascórbico, crio-protetores, inativação enzimática, antocianinas.

ABSTRACT

Camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K.) is a fruit native to the Amazon Region, with very high ascorbic acid and anthocyanin contents. This investigation considers the freezing of camu-camu cultivated in the State of São Paulo during storage, as means of preserving these quality factors.

Camu-camu fruits were submitted to enzymatic inactivation by immersion in boiling water for 60, 90, 120 and 180 seconds followed cooling in ice water. The intensity limit that maintained the integrity of the pericarp was 120s, and wider these conditions the ascorbic acid of the was enhanced during pulping, due to transference from the peel to the pulp.

Pulps blanched for 30, 60 and 120 seconds, as well as untreated pulp were stored for 6 months at 5°C, -10°C and -20°C. The pulp treated for 120s showed the highest retention of ascorbic acid content under -20°C storage, all samples retained the initial ascorbic acid content for at least 135 days. Cryo-protectants were added to pulp blanched for 120 seconds (20% maltodextrin DE 10, 15% gum Arabic or 25% sucrose) and together with national pulp containing no additives, were submitted to the same storage conditions as previously. Ascorbic acid retention followed the same trend in all samples. High degradation of the anthocyanins was detected during the first 50 days of storage. Under -20°C storage, only 40% of the initial content was retained, independent of the cryo-protectant used. The reflected red color did not change after 180 days at -20°C, faded lightly at -10°C and ever more so at 5°C.

The soluble solids content, pH and acidity underwent negligible variation during all storage tests.

This research was complemented with the measurement of the rheological behavior of the products, the determination of the thermal conductivity of the frozen products and the Initial Freezing Temperature. DSC thermograms allowed the determination of the Glass Transition Temperature, the Initial Melting Temperature and the Melting Enthalpy.

The results recommend storage at -20°C in order to maintain most of the quality factors of the camu-camu pulp for a long period, independent of the pre-treatment and of the addition of cryo-protectants.

Key-words: Camu-camu, frozen pulp, ascorbic acid, cryo-protectants, blanching, anthocyanins.

NOMENCLATURA

A_{λ}	Absorbância no comprimento de onda λ	
ATT	Acidez total titulável	% ácido cítrico
AA	Ácido ascórbico	mg /100g
a_w	Atividade de água	
b	Água ligada	kg H ₂ O/kg sólido
D	Fator de diluição (Equação 3.1)	
Ea	Energia de ativação	kcal/g mol
F	Fator de conversão (Equação 3.1)	18,6786
GA	Goma arábica	
K	Índice de consistência (Lei da Potência)	(Pa.s)
MD	Maltodextrina	
N	Índice de comportamento (Lei da Potência)	
SAC	Sacarose	
SST	Sólidos solúveis totais	°Brix
T	Temperatura	°C
T	Tempo	S

<i>T_{ic}</i>	Temperatura de início de congelamento	°C
<i>T_m</i>	Temperatura de início de fusão de gelo	°C
<i>T_g'</i>	Temperatura de transição vítrea da matriz maximamente concentrada	°C

LETRAS GREGAS

ΔH_m	Entalpia de fusão	J/g
$\overline{\Delta H}$	Calor latente médio de fusão da água	J/kg
γ	Taxa de deformação	s ⁻¹
η_{ap}	Viscosidade aparente	Pa.s
k	Condutividade térmica	W/Mk
k_0	Condutividade (Equação de Riedel)	
τ	Tensão de cisalhamento	Pa
τ_0	Tensão de cisalhamento residual	Pa
ω_a	Fração mássica de água	g água/g produto
ω_g	Fração mássica de água congelada	g gelo/g produto
ω_g'	Máxima fração mássica de água congelável	g água/g produto
ω_{ng}	Fração mássica de água não-congelada	g água/g produto
ω_s	Fração mássica de sólidos	g /g produto

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

O camu-camu é uma planta perene, nativa das várzeas Amazônicas, cujos frutos tem um formato de baga esférica com uma coloração variando de vermelha-púrpura até preta arroxeada.

A domesticação em terra firme começou na década de 90 e agora São Paulo comercializa o camu-camu produzido em seu próprio estado. Internacionalmente, o camu-camu vem se posicionando na preferência dos consumidores de frutas tropicais exóticas, especialmente pelo seu alto teor de ácido ascórbico, e por ser uma rica fonte em fibras, antocianinas e minerais como potássio e cálcio. A presença destes compostos despertou o interesse de importadores do Japão, Europa e EUA, sendo o Peru o principal exportador. O Brasil está começando a exportar a polpa congelada de camu-camu.

O aumento da produção e do consumo do camu-camu, aliado ao fato de se tratar de um fruto muito perecível, torna premente a necessidade de se desenvolver alternativas para seu processamento, visando tanto sua conservação, como a obtenção de produtos com maior valor agregado.

Industrialmente, entretanto, o processamento do camu-camu se limita ao congelamento de sua polpa. Apesar do interesse econômico desse processamento, não foram encontradas informações sobre a tecnologia de conservação da polpa de camu-camu por congelamento assim como sobre a

estabilização de suas características químicas e físico-químicas durante o armazenamento frigorificado.

No caso de frutas e legumes, um tratamento térmico prévio visando a inativação do complexo enzimático é uma operação essencial de pré-despolpamento. A polpa, por sua vez pode ser formulada com crioestabilizantes visando retardar reações deteriorativas.

A presente pesquisa visa levantar subsídios técnico-científicos para definir condições que favoreçam a manutenção dos fatores de qualidade no pré-processamento, congelamento, e armazenamento da polpa de camu-camu não-concentrada, e sem adição de conservantes químicos.

Estão elencados a seguir, os objetivos específicos desta pesquisa:

- Otimização da intensidade de inativação enzimática da fruta de camu-camu, mediante a avaliação de diferentes tempos e temperaturas de processos e sua influência na manutenção do conteúdo de ácido ascórbico na polpa.
- Avaliação de condições de armazenamento, monitorando o conteúdo de ácido ascórbico, umidade, pH, °Brix, acidez, antocianinas totais e a cor refletida da polpa congelada, estocada sob diferentes temperaturas, investigando a influência da adição de crioprotetores e da intensidade do pré-tratamento térmico.
- Caracterização dos parâmetros físicos e termodinâmicos de congelamento da polpa natural e aditivada com três crioestabilizantes.

Determinação dos elementos minerais presentes na polpa de camu-camu.

- Levantamento das características reológicas da polpa não congelada e a condutividade térmica da polpa congelada.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAMU-CAMU

O camu-camu, *Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh, espécie da família *Myrtaceae*, foi descrito pela primeira vez em 1823 por Humboldt, Bompland e Kunth, como *Psidium dubium* H.B.K. Em 1963 Roger Mc Vaugh transferiu essa espécie para o gênero *Myrciaria*, passando então a chamar-se *Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh. No Brasil, o camu-camu tem diferentes denominações como camu-camu, caçari, araçá da água, crista de galo, sarão, etc. (RIBEIRO *et al.*, 2002)

O camu-camu é uma fruta originária da Região Amazônica, que cresce espontaneamente nas ribeiras de rios e lagoas, apresentando excelentes opções agrícolas, visto sua extraordinária adaptabilidade às características edafoclimáticas (YUYAMA *et al.*, 2003). Assim, a *Myrciaria* com *habitat* natural em terras inundáveis, mostrou ter boa adaptabilidade à terra firme (ANDRADE, 1991).

No Brasil o camu-camu é encontrado desde o Estado de Pará até a região Pré-Amazônica Tocantiniana (FIEAM, 2006). No Peru, ocupa toda a Região Amazônica, sendo que a produção silvestre de maior importância encontra-se na região de Jenaro Herrera, com aproximadamente 150 hectares (PETERS e VASQUEZ, 1986/1987).

O camu-camuzeiro é uma planta perene, cuja frutificação começa a partir de 3 ou 4 anos após o plantio definitivo. Os frutos têm formato de baga esférica ou globulosa, de superfície lisa e brilhante, coloração intensa variando de vermelha a violeta púrpura ou arroxeada (Figura 2.1), podendo ter de 2 a 4 cm de diâmetro e contendo de uma a quatro sementes, aplainadas e cobertas por uma lâmina com fibras brancas (ANDRADE, 1991). No cultivo em terra firme, a frutificação acontece nos meses de dezembro a março e uma safra secundária nos meses de maio a julho, dependendo da localização geográfica da planta (VILLACHICA, 1997; ANDRADE, 1991; ANGUIZ, 2006). No Estado de São Paulo, os picos de colheita são nos meses de abril/maio e setembro/outubro (ARÉVALO, 2002). No estado silvestre, o camu-camu frutifica quando os rios começam a inundar e tem apenas uma safra, nos meses de dezembro a março (PETERS e VASQUEZ, 1986/1987).



Figura 2.1. Aspectos dos frutos do camu-camu (Fonte: INPA, 2007).

O interesse pelo cultivo do camu-camu está aumentando apreciavelmente na atualidade, devido a seu alto conteúdo em vitamina C. Registros sobre o camu-camu encontrados na literatura apresentam grande variação do conteúdo de ácido ascórbico, indicando a presença de até 6000 mg de ácido ascórbico/100 g de polpa conforme pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Conteúdo de ácido ascórbico na polpa de camu-camu.

Ácido ascórbico (mg/100g de polpa)	Procedência	Referência
2585,40	Rio Preto da Eva/AM/Brasil	Maeda <i>et al.</i> (2006)
2100	Pucallpa/Peru	Guija <i>et al.</i> (2005)
1721,65	Vale da Ribeira/SP/Brasil	Silva (2004)
1300	Manaus/Brasil	Dib Taxi <i>et al.</i> (2003)
3571-6112	Roraima/Brasil	Yuyama <i>et al.</i> (2002)
1489	Vale da Ribeira/SP/Brasil	Arévalo <i>et al.</i> (2002)
1355	Manaus/Brasil	Rodriguez (2002)
1400	Paraná/Brasil	Justi <i>et al.</i> (2000)
1910-2061	Belém/Brasil	Alves <i>et al.</i> (2000)
890	Manaus/Brasil	Aragão <i>et al.</i> (1996)
939	Iquitos/Peru	Zapata e Dufour (1993)
2489-3133	Manaus/Brasil	Andrade (1991)
2880	Supay-Lo/Peru	Peters e Vásquez, (1986/ 1987)

A cor vermelha-púrpura do camu-camu é devido à presença de antocianinas. Por ser um fruto decíduo, as antocianinas estão concentradas no pericarpo (casca) e são transferidas à polpa apenas durante o processamento, gerando um produto de coloração muito atraente. O interesse, mais recente, pelas antocianinas e pelo ácido ascórbico como compostos nutracêuticos é outro fator de incentivo para o desenvolvimento agroindustrial do camu-camu (GIL, 2003; FENNER-NETO, 2001).

Zanatta (2004) encontrou 56 mg/100 g de polpa de antocianinas no camu-camu. Essa excepcional fonte natural de antocianinas, aliada ao alto conteúdo de vitamina C está incentivando o desenvolvimento de técnicas sustentáveis de cultivo do camu-camuzeiro fora de seu ambiente natural, tal como mostra a Figura 2.2.



Figura 2.2. Camu-camuzeiro cultivado em terra firme, Fonte: CEDECAM (2006)

A adaptação do camu-camuzeiro em terra firme, em solos adubados e com boa drenagem, está obtendo êxito no Estado de São Paulo, nas regiões de Registro, Biguá, Iguape e Mirandópolis/SP (ZANATTA e MERCADANTE, 2007, ARÉVALO e KIECKBUSCH, 2005a). Estas regiões comercializam a fruta *in natura* em pequena escala no CEAGESP (Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo), sendo a maior produção a das regiões de Iguape e Mirandópolis.

No Peru, dois mil novos hectares de cultivo foram implementados em 2006 no Estado de Loreto, com o objetivo de consolidar a demanda internacional existente.

O camu-camu, até 15 anos atrás, era utilizado sobretudo como isca para pescar pelos caboclos ribeirinhos na Amazônia. Seu acentuado sabor ácido e a adstringência da casca impedem o consumo direto. Na década de 90, na Amazônia, a fruta começou a ser aproveitada pela população local, em forma de sucos, picolés, sorvetes, geléias, marmeladas assim como licores (MAEDA e ANDRADE, 2003).

Desde 1996, o Peru vem exportando a polpa congelada de camu camu, principalmente ao mercado japonês, tendo iniciado com cerca de 35 toneladas e em 2001 chegou a 185 toneladas. Após uma drástica queda no volume de exportações, houve uma recuperação no período do 2004-2005 registrando-se uma cifra próxima de 200 toneladas, com o predomínio para o Japão, seguido por Europa e EUA (CEDECAM, 2006).

Há poucas referências sobre exportações brasileiras de camu-camu, pois é um mercado incipiente, embora crescente. A única informação disponível comunica que o Governo do Estado do Amazonas negociou, por meio da Agência de Agronegócios do Amazonas, a exportação para o mercado japonês de 8,5 toneladas de polpa de camu-camu, processadas pela empresa Cupuama da Amazônia (SEPROR, 2006).

O Instituto de Pesquisa da Amazônia (INPA) vem pesquisando a fruta desde 1980. A partir de 2000 estudos sobre processamento e utilização da fruta estão sendo avaliados com mais ênfase em São Paulo pela UNICAMP e

USP/PIRACICABA, abrangendo aspectos agrônômicos e tecnológicos, visando o desenvolvimento de tecnologia de aproveitamento e conservação da fruta, já que a mesma *in natura*, tem vida útil reduzida (ZANATTA e MERCADANTE, 2007; DIB TAXI *et al.*, 2003; RODRIGUEZ, 2002; SILVA *et al.*, 2006; ARÉVALO e KIECKBUSCH, 2006).

2.2.COMPOSTOS NUTRACÊUTICOS

Frutas, vegetais em geral e condimentos contêm numerosos fito-químicos além dos compostos fenólicos como, por exemplo, compostos nitrogenados, carotenóides, ácido ascórbico e tocoferóis. Muitos destes fito-químicos apresentam significativa capacidade antioxidante e estão associados à baixa incidência e menor mortalidade de câncer em seres humanos (BIRCH *et al.*, 2001; WANG e ZHENG, 2001).

A atividade antioxidante de compostos fenólicos é devida principalmente às suas propriedades de óxido-redução, as quais podem desempenhar um importante papel na neutralização de radicais livres, quelando o oxigênio triplete e singlete ou decompondo peróxidos. Generalizando, existem duas categorias básicas de antioxidantes: os naturais e os sintéticos (ANTUNES e CANHOS, 1984; BRENNAN e PAGLIARINI, 2001; ZHENG e WANG, 2001).

As frutas, principalmente as que apresentam a coloração vermelha/azul, são as mais importantes fontes de compostos fenólicos em dietas alimentares. Elas contêm, os derivados do ácido hidrobenczóico e do ácido hidrocínâmico, que compreendem as antocianinas, os flavonóides, as catequinas e os taninos (hidrolisados ou condensados). Muitos destes compostos apresentam uma grande gama de efeitos biológicos, incluindo ações antioxidantes, antimicrobiana, antiinflamatória e vasodilatadora (VENDRAMINI, 2000; SOUZA *et al.*, 2005; MORAES e COLLA, 2006; HUNGENHOLTZ e SMID, 2002). Com relação ao camu-camu, o interesse se concentra no ácido ascórbico e nas antocianinas.

Pesquisas recentes indicam também a presença de carotenóides no camu-camu. Azevedo-Meleiro e Rodríguez-Amaya (2004) encontraram 7 tipos de carotenóides na polpa de camu-camu oriundo do Pará. Zanatta e Mercadante (2007) encontraram diversos tipos de carotenóides em frutos do camu-camu das regiões de Iguape e Mirandópolis.

O camu-camu, além de ter uma concentração elevada de ácido ascórbico e antocianinas, também é uma rica fonte de minerais como potássio, cálcio e zinco (YUYAMA *et al.*, 2003).

2.2.1. Ácido ascórbico (AA)

A vitamina C foi isolada por volta de 1932 por dois grupos distintos de pesquisadores. Já em 1938 o produto foi sintetizado e a denominação de ácido ascórbico foi oficialmente aceita. O ácido ascórbico é uma vitamina solúvel em água e seu excesso é eliminado pelos rins através da urina (MEIRA, 1995).

O consumo mínimo recomendado para uma pessoa adulta normal é de 90 mg dia⁻¹ (BANA, 2007).

O ácido ascórbico ocorre em partes da planta em crescimento, mas está ausente nas sementes. As frutas especialmente ricas em vitamina C são laranjas, tangerinas, limões, cerejas, acerola, melões e abacaxi. Os legumes normalmente utilizados em saladas como tomate, couve, pimentão e brócolis também têm considerável quantidade de vitamina C (CAMARGO, 1984).

O ácido ascórbico é um composto de seis carbonos, estruturalmente relacionado à glicose e outras hexoses, sendo reversivelmente oxidado no organismo a ácido dehidroascórbico. A vitamina C é encontrada nas plantas em três formas: reduzida a ácido L-ascórbico, ácido mono-dehidroascórbico que é um intermediário instável e ácido L-dehidroascórbico. Este pode ser transformado irreversivelmente em ácido 2,3-dicetogulônico (Figura 2.3), (CONN e STUMPF, 1975; VILLELA *et al.*, 1978; LEHNINGER *et al.*, 1995).

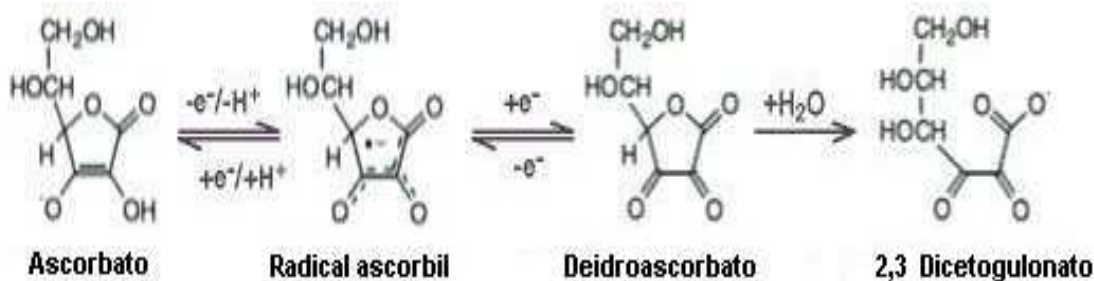


Figura 2.3. Estrutura química do ácido ascórbico e derivados.

O ácido L-ascórbico apresenta 100 % de atividade vitamínica. O ácido L-dehidroascórbico possui cerca de 75 a 80 % de atividade de vitamina C, existindo normalmente um equilíbrio entre as duas formas, sendo o teor de vitamina C total resultante do somatório dos teores de ambos os ácidos. O ácido D-ascórbico não tem atividade vitamínica (LEES, 1975).

A ação das moléculas do ácido ascórbico é eficiente porque elas sofrem rápida oxidação, antes que as outras moléculas se oxidem, impedindo e retardando a deterioração destes compostos.

Existem discordâncias quanto ao próprio mecanismo de oxidação do ácido ascórbico. A cinética de oxidação do ácido ascórbico a dehidroascórbico, e deste a diketogulônico foi estudada e constatou-se que poderia haver oxidação do ácido ascórbico sem a formação do dehidroascórbico e a degradação deste em outros compostos que não o ácido diketogulônico (HUGUES, 1985).

O teor de vitamina C e de outras características de qualidade atribuídas ao camu-camu, tais como coloração, peso e tamanho dos frutos, teor de sólidos solúveis totais e pH do suco, além de serem afetadas pela desuniformidade genética das plantas que formam os pomares, sofrem influência de vários outros fatores, como precipitações pluviais, temperatura, irradiação solar, altitude, adubação, irrigação e a ocorrência de pragas e doenças (NOGUEIRA *et al.*, 2001).

As condições climáticas, incluindo a temperatura, tem uma influência forte na composição química dos vegetais (KLEIN e PERRY, 1982). Embora o mecanismo de ação da luz seja uma controvérsia na síntese do ácido ascórbico nas plantas, a quantidade e a intensidade da luz durante a estação de crescimento

têm uma influência definitiva na quantidade de ácido ascórbico produzido. O ácido ascórbico é sintetizado a partir dos açúcares pela fotossíntese das plantas. A parte exterior exposta à luz solar contém uma quantidade mais elevada da vitamina C do que a região dentro da mesma fruta. Em geral, quanto menor a intensidade de luz durante o crescimento, menor será o teor de ácido ascórbico nos tecidos da planta.

Em muitas frutas o conteúdo de ácido ascórbico aumenta durante o amadurecimento na árvore, em outras o teor de ácido ascórbico aumenta após a colheita. No camu-camu constatou-se uma variação oscilante no teor de ácido ascórbico desde os estágios verde até a senescência, quando o fruto é mantido na árvore (ANDRADE, 1991).

Nos últimos anos tem havido uma maior preocupação, por parte dos consumidores, em relação à qualidade nutricional dos alimentos. No caso da vitamina C existe um interesse tanto dos consumidores quanto dos fabricantes de alimentos, uma vez que este nutriente é um dos mais sensíveis às condições de processamento e de armazenagem. A sua degradação causando escurecimento, descoloração de pigmentos endógenos, perda ou mudança do sabor ou do odor, mudança na textura, e perda nutricional, está relacionada a diversos fatores como: oxigênio, pH, luz, temperatura e conteúdo de umidade ou atividade de água e tem sido tema de diversos trabalhos (PRADO *et al.*, 1995; YAMASHITA *et al.*, 1999; ZANONI *et al.*, 1999; CARVALHO e LIMA, 2002).

O ácido ascórbico é uma das vitaminas mais suscetíveis à alteração no processamento das frutas, contribuindo para isso, além dos fatores já citados, o fato de ser hidrossolúvel, a ação de álcalis e da enzima oxidase do ácido ascórbico, bem como traços de cobre e ferro. Sua conservação é favorecida em meio ácido (GRANER *et al.*, 1977).

Em 1955, Dhopeshwarkar e Magar, citados por Camargo (1984) estudaram o efeito do processamento térmico e do armazenamento em diversas frutas e hortaliças e verificaram que a perda de ácido ascórbico em produtos processados é quase total se armazenados a temperaturas acima de 37°C.

Para melhor conservação da vitamina nos alimentos Camargo (1984) recomenda o armazenamento à baixa temperatura, um rápido pré-aquecimento para inativar ou desnaturar as enzimas oxidantes, além do mínimo contato com o oxigênio atmosférico. Segundo eles, a pasteurização, o cozimento, a desidratação e a evaporação inativam ou desnaturam parcialmente a vitamina C.

Embora, de modo geral, a estabilidade da vitamina C aumente com o abaixamento da temperatura e a maior perda se dê durante o aquecimento dos alimentos, existem casos de perda durante o congelamento ou armazenamento a baixas temperaturas (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

Todas as frutas cítricas perdem vitamina C se armazenados a temperatura ambiente. A extensão da destruição de vitamina C dependerá do tipo de fruta. Albrecht *et al.* (1991) relataram que a retenção do AA variou de 56 a 98% para seis cultivares de brócolis armazenados a 2°C por 3 semanas. Wu *et al.* (1992) encontraram que o AA diminuiu rapidamente em feijões verdes mantidos a 5°C após 3 dias. Contrária a essa tendência, observou-se a concentração do AA em aspargos verdes frescos armazenados a 4°C aumentou após 2 dias da colheita (ESTEVE *et al.*, 1995).

O ácido ascórbico é conhecido por ser termolábil. Informações de vários autores que têm estudado a cinética de degradação térmica de sucos cítricos sob condições de pasteurização estabeleceram que ela segue um modelo de reação de 1ª ordem (RIGUETTO, 2003).

2.2.2. Antocianinas

2.2.2.1. Natureza química

A cor vermelho-púrpura da casca do camu-camu, no estágio maduro, é devido à presença de antocianinas. Estes pigmentos são compostos fenólicos, solúveis em água, pertencentes ao grupo dos flavonóides (polifenóis) e

responsáveis pela coloração intensa da maioria de flores e frutos (FREITAS, 2005; COSTA *et al.*, 2000).

Estudos extensivos permitiram concluir que as antocianinas têm uma atividade antioxidante superior à da vitamina C e E (MELO, 2007).

As antocianinas são heteroglicosídeos, isto é, são compostos que contêm uma ou mais moléculas de açúcar associada a uma aglicona, no caso, um composto tricíclico chamado de antocianidina. Diferentes monossacarídeos (glicose, galactose, ramanose, arabinose), dissacarídeos e trissacarídeos podem compor as antocianinas, sendo que a forma diglicosídica é a mais estável ao aquecimento e a luz do que a monoglicosídica (BROUILLARD, 1982).

Em muitos casos, os açúcares das antocianinas estão acilados por ácidos orgânicos, os quais estão, normalmente, ligados ao Carbono 3 do açúcar (BROUILLARD, 1982). Os ácidos aromáticos mais comumente encontrados são o cumárico, cafeíco, ferúlico e p-hidroxibenzóico; e dentre os alifáticos são observados com maior frequência o sinápico, malônico, acético, succínico, oxálico e málico (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

A diversidade de cores das antocianinas é determinada pelas antocianidinas. As antocianidinas têm como estrutura básica o cátion 2-fenilbenzopirílium, também chamado de flavilium, conforme mostrado na Figura 2.4.

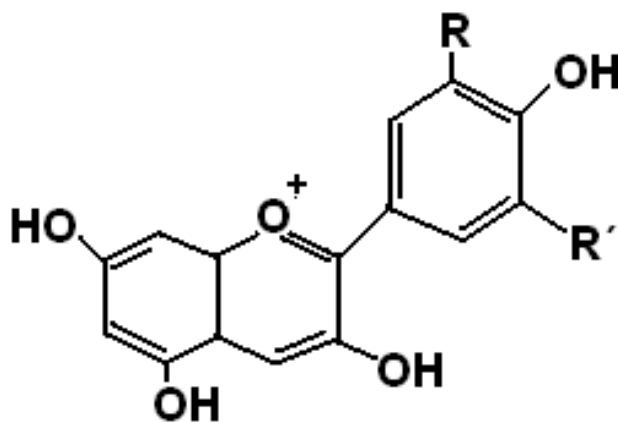


Figura 2.4. Fórmula estrutural de uma antocianidina genérica (Fonte: FALCÃO *et al.*, 2003).

Conforme a natureza química dos radicais R e R' (Figuras 2.4) obtêm-se diferentes antocianidinas, que refletem *nuances* específicas da radiação incidente, podendo produzir uma gama de cores, entre vermelho, roxo e azul (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

Mazza e Miniati (1993), mencionaram a existência de 17 antocianidinas, listadas na Tabela 2.2, com diferenças no número e posição dos grupos hidroxilas e/ou metoxilas, porém apenas seis delas são mais freqüentemente encontradas na natureza. As antocianinas são formadas a partir destas 17 estruturas, que conforme já mencionado, são as moléculas resultantes da esterificação das antocianidinas com pelo menos uma molécula de açúcar.

A coloração de uma mesma antocianina pode variar nas plantas como consequência de sua associação com cátions, por efeito do pH e por associação com outros compostos presentes na planta, notadamente outros flavonóides não-antociânicos.

Em solução, a cor das antocianinas é função do pH. As soluções de antocianinas apresentam uma coloração vermelha mais intensa quando em pH abaixo de 3,0. Quando o pH é aumentado para a faixa de 4,0 a 5,0, a coloração vermelha tende à desaparecer. Aumentos adicionais de pH levam as antocianinas a apresentarem uma coloração azulada, e estas, após estocagem ou aquecimento, tornam-se amareladas (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

A diversificação destes açúcares, assim como os vários pontos de glicosilação das antocianidinas elevam consideravelmente o número de antocianinas formadas.

Tabela 2.2. Antocianidinas encontradas na natureza. Fonte: MAZZA e MINIATI (1993).

Antocianidina	C-3	C-5	C-7	Cor a
Apigenidina	H	OH	OH	L
Aurantidinina	OH	OH	HO	L
Capensinidina	OH	OMe	OH	VA
Cainidina b	OH	OH	OH	VL
Delfinidina b	OH	OH	OH	VA
Auropinidina	OH	OMe	OH	VA
Hirsutidina	OH	OH	OMe	VA
6-Hidroxicianidina	OH	OH	OH	V
Luteolinidina	H	OH	OH	L
Malvidina b	OH	OH	OH	VA
5-Metilcianidina	OH	OMe	OH	VL
Perlaconidina b	OH	OH	OH	L
Peodina b	OH	OH	OH	VL
Petunidina b	OH	OH	OH	VA
Pulchelidina	OH	OMe	OH	VA
Rosinidina	OH	OH	OMe	V
Tricetinidina	H	OH	OH	V

aL: Laranja; V: vermelho; VL: vermelho alaranjado e VA: vermelho azulado

b Antocianidinas mais freqüentemente encontradas na natureza, inclusive em alimentos.

Segundo Mazza e Brouillard (1987), em uma solução aquosa ácida podem co-existir quatro formas estruturais de antocianinas em equilíbrio entre si: a base quinoidal A (Azul), o cátion flavilium AH^+ (vermelho), a pseudobase ou carbinol B (incolor) e a chalcona C (incolor). A interconversão entre as quatro formas encontra-se esquematizada na Figura 2.5

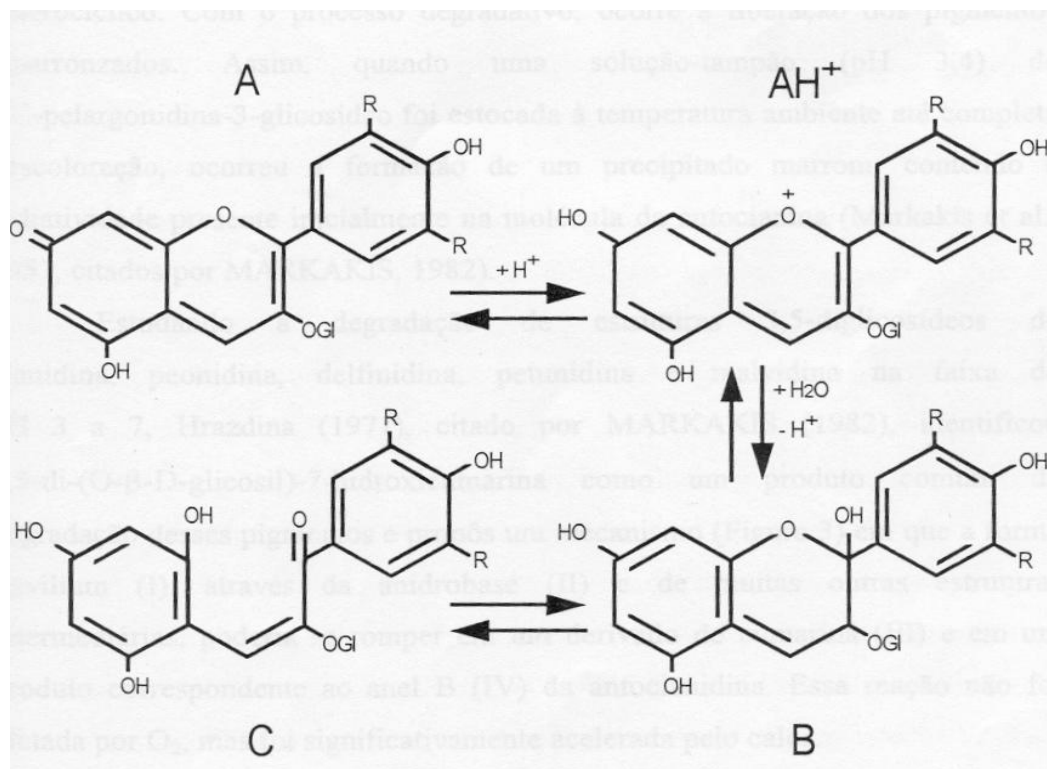


Figura 2.5. Esquema de transformações estruturais de antocianinas de acordo com a variação do pH (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

As reações de equilíbrio entre as estruturas antociânicas são endotérmicas da forma A para a forma C, e um aumento da temperatura irá favorecer a ruptura do anel, deslocando o equilíbrio em direção à chalcona (BROUILLARD, 1982; TIMBERLAKE (1980) citado por MARKAKIS, 1982).

Entretanto, uma reversão para o cátion flavilium pode acontecer, embora seja relativamente lenta. São necessárias 12 horas para a forma chalcona de 3,5-diglicosídios e 6 horas para a forma chalcona de 3-glicosídios atingirem o

equilíbrio com a correspondente forma flavilium a 25°C. A forma flavilium vermelha é geralmente tomada como medida de concentração total de antocianina em análises quantitativas (MARKAKIS, 1982).

A forma AH^+ vermelha é a mais importante e, também, a mais estável. Assim, qualquer tentativa para aumentar a estabilidade da cor pela redução da dependência do pH deve, necessariamente, envolver a manutenção do pigmento na forma AH^+ (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

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

Os modernos recursos analíticos estão permitindo a identificação específica das principais antocianinas existentes em frutas e flores. A Tabela 2.3 resume alguns desses resultados para frutas vermelhas e roxas.

2.2.2.2 Antocianidinas de camu-camu.

Pesquisas recentes de Zanatta (2004) na FEA/UNICAMP, mediante espectrometria de massa e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons, quantificaram 56,4 mg de antocianinas/100 g de polpa de camu-camu provenientes da região de Iguape, e 30,1 mg/100 g de polpa de camu-camu de Mirandópolis, SP. A cianidina-3-glicosídeo representou 88% do total das antocianinas e a delphinidina-3-glucosídeo contribui com 3 a 4%. A Tabela 2.3 indica que a cianidina é a antocianidina mais comum em frutas vermelhas, sendo comum no camu-camu e no açaí.

Tabela 2.3. Antocianinas encontradas em algumas frutas.

Antocianinas	Fonte	Referências
Cianidina-3-arabinose Cianidina-3-glicosídeo	Açaí	Bobbio <i>et al.</i> (2000) Rogez, 2000
Cianidina-3-glicosídeo	Camu-camu	Zanatta (2004)
Cianidina 3-glicosídeo e Delfinidina 3-glicosídeo;	Jaboticaba.	Reynertson <i>et al.</i> 2006
Peneodina e péneodina- 3-monoglicosídeo	Jaboticaba	Trevisan (1971)
Cianidina-3- rutinose	Ameixa (<i>Prunus domestica</i> L. Amora Preta (<i>Rubus ssp</i>) Cereja doce (<i>Prunus avium</i>)	Hong e Wrolstad (1990)
Cianidina-3-glicose Cianidina-3-rutinose Peonidina-3-galactose	<i>Cranberry</i> (<i>Vaccinium</i> <i>macrocarpon</i> Ait.)	Hong e Wrolstad (1990) Hong e Wrolstad (1990) Chaovanalikit e Wrolstad (2004)
Cianidina-3-glicosídeo	Uva e vinho	Malacrida e Motta (2005 e 2006) Pérez-Magariño (2006)
Pelargonina-3-rutenose	<i>Smilax áspera</i> L. berries	Longo e Vasapollo (2006)

2.2.2.3. Estabilidade das antocianinas

A estabilidade de antocianinas tem sido um problema para a indústria de alimentos, uma vez que elas interagem com o ácido ascórbico, metais, açúcares, oxigênio, luz, temperatura e enzimas, produzindo polímeros e a degradação dos produtos (FRANCIS, 1982; BOBBIO e BOBBIO, 1992).

Antocianinas aciladas são mais estáveis do que as não-aciladas frente à degradação térmica. Kyrby *et al.* (1991) investigaram a estabilidade térmica em sistemas tampão (pH 3,0) e temperaturas entre 25 e 80°C, de diferentes extratos de antocianinas incluindo o extrato de repolho roxo (*Brassica oleraceae* L.) no qual predominam as antocianidinas cianidina-3,5-diglicosídeo e cianidina-3-sorofosídeo-3-glicosídeo, aciladas com os ácidos cinâmico, ferúlico, p-cumárico, caféico ou malônico. Os resultados indicaram estabilidade decrescente à degradação térmica dos extratos na sequência de repolho roxo, *blackcurrant*, uva e *elderberry*. A superior estabilidade das antocianinas de repolho roxo se deve às moléculas ricas em copigmentos que protegem o cátion flavilium do ataque nucleofílico da água. Em contraste, os extratos de *blackcurrant*, uva e *elderberry* não apresentam antocianinas aciladas com ácidos aromáticos.

Malien-Aubert *et al.* (2001) relataram um grande aumento da estabilidade das antocianinas de algumas variedades de uvas que apresentaram maior proporção copigmento/pigmento em relação às variedades de menor proporção.

O grau de hidroxilação exerce importante efeito na estabilidade das antocianinas, sendo que aquelas que contém mais grupos hidroxilas em sua estrutura são menos estáveis. Inversamente, alto grau de metoxilação aumenta a estabilidade das antocianinas (FRANCIS, 1989). O aumento no número de hidroxilas fenólicas muda a coloração das antocianinas de rosa para azul, sendo que a presença de grupos metoxila no lugar de hidroxilas reverte à tendência anterior (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

2.2.2.4. Degradação das antocianinas

O mecanismo da degradação térmica das antocianinas ainda não foi completamente elucidado. Adams (1973) mostrou que para valores de pH entre 2,0 e 4,0, o aquecimento das antocianinas provoca primeiramente a hidrólise da ligação glicosídica com posterior formação da chalcona. Além disso, existem evidências de que a hidrólise glicosídica das antocianinas seja a principal causa da perda de cor, uma vez que a velocidade da liberação do açúcar é proporcional à velocidade da perda da cor vermelha.

Meschter (1954), citado por Malacrida e Motta (2005) constatou a destruição de 50% das antocianinas durante o processamento de compota de morango a 100°C. Ao longo da estocagem a 38 e a 20°C, o tempo de meia-vida das antocianinas foi de 10 e 54 dias, respectivamente. Por extrapolação, obteve um tempo de meia-vida de 11 meses a 0°C.

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

Kirca *et al.* (2006) estudaram a estabilidade de antocianinas da cenoura adicionada em sucos (maçã, laranja, uva, tangerina ou limão) e em néctares (damasco, pêssego e abacaxi), durante aquecimento a 70-90°C e estocagem a 4-37°C. Os resultados mostraram grande efeito da temperatura de estocagem na estabilidade das antocianinas em todos os sucos e néctares, ocorrendo degradação muito mais rápida durante estocagem a 37°C. As antocianinas apresentaram menor estabilidade durante aquecimento e estocagem quando presentes no suco de laranja. Com relação ao aquecimento, as antocianinas nos

sucos de maçã e uva e nos néctares de damasco e pêssgo revelaram maior estabilidade a 70 e 80°C.

O efeito do oxigênio na degradação das antocianinas foi constatado por Tressler e Pederson (1936) citado por Kirca *et al.* (2006). Esses autores observaram que a mudança da cor roxa para marrom em sucos de uva engarrafados podia ser prevenida simplesmente enchendo completamente as garrafas, ou seja, eliminando o oxigênio do seu interior.

O oxigênio pode causar degradação das antocianinas por mecanismos de oxidação direta ou indireta, quando constituintes oxidados do meio reagem com as antocianinas (JACKMAN e SMITH, 1996). O peróxido de hidrogênio, formado pela oxidação do ácido ascórbico na presença de oxigênio e íons cobre, causa descoloração das antocianinas. Tal fato leva a crer que a degradação das antocianinas nessas condições seja mediada pelo H₂O₂. Uma outra alternativa para explicar sua degradação é a ocorrência da reação de condensação entre o ácido ascórbico e a antocianina, formando produtos instáveis que se degradam em compostos incolores (MARKAKIS, 1982).

O anidrido sulfuroso e os sulfitos utilizados na conservação de alimentos a base de frutas produzem efeito descolorante sobre as antocianinas. Isto se deve a adição desses compostos nas posições 2 ou 4 das antocianidinas com a formação de estruturas sulfônicas que são incolores. A reação é reversível, podendo a cor ser regenerada por acidificação ou aquecimento do produto. Entretanto, altas concentrações de sulfito, maiores que 10 g/kg, provocam destruição irreversível das antocianinas (ARAÚJO, 1995; DERGAL, 1993).

As antocianinas também podem ser degradadas por enzimas endógenas presentes nos tecidos das plantas, tais como glicosidases, polifenol oxidases e peroxidases. As glicosidases, também denominadas antocianases, hidrolisam as ligações glicosídicas com a liberação do açúcar e da aglicona. Essa última é instável e degrada-se espontaneamente formando a chalcona incolor. As polifenol oxidases atuam pelo mecanismo de oxidação, usando como substratos α -dihidroxifenóis. As α -quinonas resultantes podem reagir entre si ou com outros

compostos, inclusive antocianinas, e formar polímeros escuros. As fenolases podem reagir diretamente com as antocianinas embora a reação seja mais favorecida quando outros fenólicos (que são melhores substratos para essas enzimas) estão presentes (FRANCIS, 1989).

Sarni-Manchado *et al.* (1996) estudaram a estabilidade de antocianinas não-aciladas no extrato bruto de uva (*Vitis vinifera*). O estudo foi realizado em pH 3,0 e 5,0 na presença de oxigênio e ausência de luz a 55°C. Após 8 dias foi verificada redução de 80-90% da cor inicial das soluções, indicando a pouca estabilidade das antocianinas não-aciladas nas condições testadas.

Freitas *et al.* (2006) trabalhando com suco de acerola obtiveram perdas de 89% de antocianinas com relação à concentração inicial em um processo asséptico. Esta perda foi atribuída à variação do pH ou à possível entrada de oxigênio atmosférico para o interior da embalagem cartonada e a suposta regeneração das enzimas no suco.

2. 3. TRANSIÇÃO VÍTREA

A transição vítrea vem sendo estudada a partir da década de 30 com os primeiros trabalhos de Kauzmann e Gibbs e Dimarzio, mas na década de 60, White e Cakebread (1966) começam a introduzir os conceitos de transição vítrea, enfocando a tecnologia dos confeitos açucarados.

No final da década de 80, dois pesquisadores se aprofundaram no tema e adaptaram para a Ciência de Alimentos, conceitos de transição vítrea conhecidos na Ciência dos Polímeros Sintéticos e, desta forma, modificaram a visão clássica da ciência de conservação dos alimentos baseada na termodinâmica de equilíbrio da água (atividade de água) (LEVINE e SLADE, 1986; SLADE e LEVINE, 1991a; SLADE e LEVINE, 1991b; LEVINE e SLADE, 1992). O elemento-chave dessa adaptação consiste em reconhecer os alimentos como substâncias amorfas meta-estáveis e a água como um plastificante.

A transição vítrea é uma transição de 2ª ordem, isto é, ao contrário de mudanças de fase (fusão, evaporação) que são transição de 1ª ordem, a transição vítrea ocorre sem envolver calor latente. Ela é perceptível pela variação do calor específico, pela expansão volumétrica ou pela variação de outras propriedades físicas do produto (ROOS, 1995b; ROOS, 1998).

A temperatura de transição vítrea (T_g) não é um ponto nitidamente localizado, mas define o centro de uma região em torno de 20°C, na qual a transformação ocorre. Abaixo da T_g , um material está no estado vítreo (WHITE e CAKEBREAD, 1966).

Estruturalmente, materiais amorfos no estado vítreo são considerados líquidos que têm alta viscosidade ($\eta > 10^{12}$ Pa.s), alto brilho e boa transparência e seus movimentos são restritos a vibrações e rotações de pequena amplitude. As alterações que podem ocorrer no estado vítreo são atribuídas a um fenômeno chamado de envelhecimento físico. No entanto, essas alterações são tão lentas que não são perceptíveis num intervalo de tempo de observação razoável (FERRY, 1980; BELL e HAGEMAN, 1994).

Quando a temperatura aumenta através e acima da região de temperatura de transição vítrea, o material vítreo torna-se borrachudo, com uma considerável diminuição da viscosidade e um aumento da mobilidade e do volume-livre que pode resultar em mudanças deteriorativas físicas e físico-químicas (BANDARI e HOWES, 2000).

Para a indústria de alimentos, particularmente aquelas que utilizam processo de conservação por desidratação (secagem, atomização e liofilização) ou processos a baixas temperaturas (congelamento), o conhecimento da temperatura de transição vítrea e do mecanismo de transformação vítrea são de interesse primordial e utilizável para poder prever o comportamento dos alimentos, os quais são considerados cineticamente estáveis no estado vítreo (KHALLOUFI *et al.*, 2000, LEVINE e SLADE, 1986).

As transições físicas em sistemas alimentícios podem ser enquadradas em um diagrama de estado, como o esquematizado na Figura 2.6. O diagrama de

estado é assim chamado porque, quando completo em três dimensões (temperatura, conteúdo de umidade e tempo), representa não somente as fases em equilíbrio, mas uma combinação de estado de equilíbrio e eventos metaestáveis ou cinéticos. Diagramas de estado simplificados como os da Figura 2.6 mostram apenas o estado físico de materiais alimentícios em função da concentração e da temperatura (ROOS, 1995b). Esses diagramas modelam o alimento como formado por dois componentes: os sólidos e a água. A temperatura de transição vítrea da água é -135°C , e esse baixo valor a torna um poderoso plastificante.

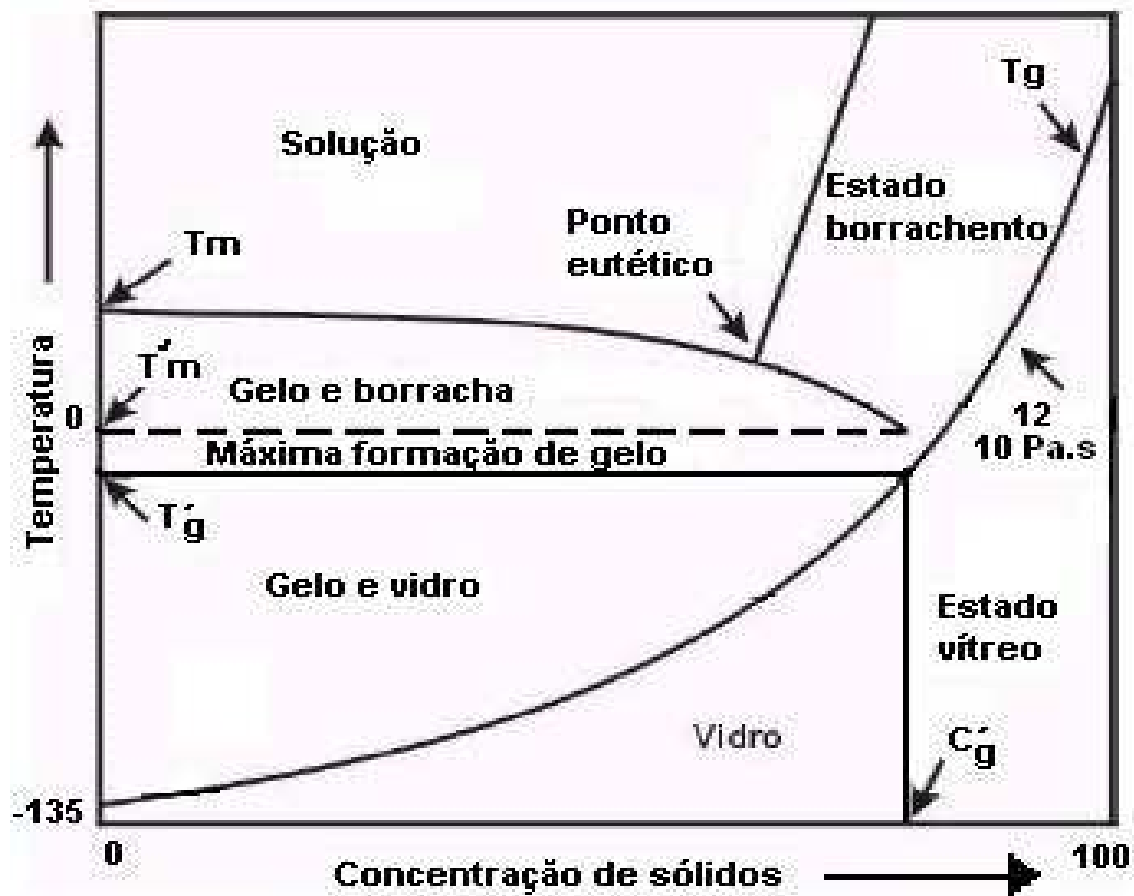


Figura 2.6. Diagrama do estado esquemático de um alimento típico (ROOS, 1995b).

Os diagramas de estado são geralmente construídos por meio de dados obtidos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Muitos são os trabalhos sobre a construção de diagramas de estado de soluções binárias de importância na ciência de alimentos. Roos e Karel (1991a,b,c) estudaram o estado amorfo e a cinética de formação de gelo de soluções de sacarose; Slade e Levine (1991a) a Tg de vários carboidratos e álcoois; Ablett *et al.* (1992) glicerol-água e sacarose-água; Telis e Sobral (2002) trabalharam com tomate desidratado; Torregiani *et al.* (1999); em sucos de morango congelado; Sablani *et al.* (2007), estudaram o kiwi, Silva *et al.* (2006) trabalharam com polpa de camu-camu liofilizado, e Collares (2001) trabalhando do com desprendimento de maltodextrina em superfícies sólidas.

2.3.1. Congelamento e transição vítrea

Nem toda a água em alimentos congelados se encontra no estado-cristalino. Até mesmo em alimentos a temperaturas inferiores a -40°C , a fase congelada se encontra em equilíbrio com uma fase não congelada, a qual normalmente contem solutos como enzimas, açúcares, sais, pigmentos, etc. Em alimentos congelados a transição vítrea ocorre nessa fase não-congelável que assume a forma de um vidro amorfo de viscosidade muita alta (ROOS, 1998).

Acompanhando o esquema da Figura 2.6, quando a polpa de uma fruta é congelada lentamente, a solução remanescente não-congelada segue a linha Tm. O congelamento dos alimentos resulta numa crio-concentração ao longo do abaixamento progressivo da temperatura, em que vários solutos presentes no alimento podem alcançar seu ponto eutético como, por exemplo, a frutose a -10°C , sacarose a -14°C , NaCl a -21°C . Essa porção não-congelada tem sua concentração e viscosidade consideravelmente aumentada com o decréscimo da temperatura. Devido à resistência à nucleação, a temperatura da fase não-congelável ultrapassa o ponto eutético, e atinge, ainda na forma de solução, a concentração máxima possível, Cg'. Mesmo que ocorra um resfriamento adicional, não há mais a formação de gelo, e a fase não congelada, concentrada e

supersaturada se torna um vidro metaestável. A forma vítrea é caracterizada pela alta viscosidade ($10^{12} - 10^{14}$ Pa.s) e define uma temperatura de transição vítrea única para cada sistema, denominada T_g' . A quantidade de água não congelada a esta temperatura é denominada de W_g' (conteúdo de água não congelada da matriz maximamente concentrada), que apesar de pequena não pode ser considerada desprezível.

Pela interpretação cinética baseada no conceito de transição vítrea, a estabilidade físico-química de um sistema alimentício congelado depende da viscosidade e da mobilidade molecular da fase não-congelável, a qual pode ser relacionada com a temperatura de transição vítrea, T_g' . Vegetais e frutas congeladas apresentam escurecimento enzimático se estocados acima da temperatura de transição vítrea da fase não-congelada (T_g') (CAMACHO *et al.*, 2001).

A Tabela 2.4 apresenta valores experimentais de T_g' de produtos importantes no processamento de alimentos. A maioria das polpas de frutas que contem alto teor de acidez possui uma temperatura própria de armazenamento, definida como T_g' , porém, comercialmente, costuma-se armazenar a -18°C , temperatura que geralmente está acima da transição vítrea de polpas de frutas.

2.3.2. Criopreservação

A criopreservação de alimentos congelados depende da habilidade de se estocar o alimento em temperaturas mais baixas que T_g' . Se a T_g' normal do alimento não é praticamente alcançável, é possível modificar a formulação do alimento para aumentar a T_g' até uma temperatura segura e mais adequada (TORREGGIANI *et al.*, 1999).

A crioestabilização oferece meios de se definir condições de preservação de produtos alimentícios armazenados por períodos longos em temperaturas normais de armazenamento ($T = -18^\circ\text{C}$), contra mudanças deteriorativas de textura (arenosidade, cristalização de solutos) estruturas (colapso, encolhimento),

e de características químicas (ação enzimática, reações oxidativas como rancidez e degradação de vitaminas e cor) (GOFF e SAHAGIAN, 1996).

Silva (2004) diferenciou compostos como crioestabilizantes ou crioprotetores conforme detalhado a seguir: Os estabilizantes são biopolímeros hidrofílicos que se dispersam em solução como colóides e apresentam uma combinação característica de altos valores de T_g' e baixos valores de W_g' . São compostos que se identificam como ingredientes alimentícios comuns, com muita compatibilidade com água, e incluem hidrolisados de amido de baixa dextrose equivalente e proteínas. A função estabilizante destes “crioestabilizantes” é derivada do seu alto peso molecular e seu potencial para elevar a T_g' de um sistema congelado complexo. O aumento na T_g' resulta numa diminuição da diferença $T-T_g'$, contribuindo conseqüentemente para a redução das taxas das transformações durante o armazenamento. Outro aspecto benéfico da adição de crioestabilizantes é o estreitamento da faixa de temperatura na qual o produto congelado vítreo (estável) de textura dura, passe para o estado parcialmente derretido, de textura suave (com a qualidade desejável para ser consumido) em $T < T_m$ (LEVINE e SLADE, 1990).

Tabela 2.4. Valores de Tg' para substâncias puras e produtos alimentícios.

Composto	Tg' (°C)	Referência
Ácido cítrico	-53,0	Lu e Zografi (1997)
Ácido ascórbico	-54,0	Andersen e Skibsted (1998)
Sacarose	-52,0	Roos e Karel (1991b)
Sacarose	-40,0	Ablett <i>et al.</i> (1992)
Sacarose	-32,0	Slade e Levine (1991a)
Glicose	-53,0	Roos (1995b)
Glicose	-43,0	Slade e Levine (1991a)
Frutose	-53,0	Roos (1995b)
Frutose	-42,0	Slade e Levine (1991a)
Polpa de abacaxi	-51,6	Telis e Sobral (2002)
Polpa de caqui	-56,6	Sobral <i>et al.</i> (2001)
Polpa de maçã	-57,8	Bai <i>et al.</i> (2001)
Polpa de morango	-51,3	Moraga <i>et al.</i> (2004)
Polpa de camu-camu	-58,3	Silva (2004)

Provavelmente o processamento mais conhecido que aplica estabilizadores está relacionado à produção de sorvetes. Estudos com sorvetes têm demonstrado que estabilizantes exercem um efeito crioprotetor principalmente devido à inibição do crescimento de cristais de gelo durante a etapa de congelamento e também por inibir a recristalização de gelo e de lactose durante a estocagem. O tamanho inicial e a velocidade de crescimento dos cristais de gelo são reduzidos em sorvete estabilizados. A adição de dextrana na formulação de

sorvetes efetivamente aumentou a T_g' do mesmo, e resultou em um efeito protetor mais pronunciado (GOFF *et al.*, 1993; CAMACHO *et al.*, 2001).

Em contraste com os crioestabilizadores, solutos de baixo peso molecular, como por exemplo, açúcares, polióis, ácidos e aminoácidos, com uma combinação característica de baixos valores de T_g' e altos valores de W_g' , têm mostrado utilidade como “crioprotetores monoméricos” em produtos alimentícios. O termo “protetor” origina do fato destes aditivos diminuir a quantidade de gelo formado, quando incorporados ao tecido vegetal, evitando o rompimento da membrana celular pelos cristais de gelo e conseqüente exsudação (SILVA, 2004),

A menor quantidade de gelo formado e o aumento da diferença $T-T_g'$ (que se reflete em um amolecimento (baixa viscosidade) da porção não-congelável do sistema), permite conferir uma textura cremosa á produtos industrializados. O produto final, entretanto tem menor estabilidade devido ao limitado efeito na T_g' do sistema.

A incorporação por impregnação de soluções de diferentes açúcares em pedaços de kiwi modificou suas temperaturas de transição de fases e aumentou significativamente a estabilidade de clorofila e vitamina C durante a estocagem por congelamento a -10°C . As frutas tratadas com maltose, com a T_g' mais alta, mostraram a maior retenção de clorofila e vitamina C (TORREGGIANI e BERTOLO, 2001).

O resultado de pesquisas com suco de morango tratado com diferentes açúcares, entretanto, não se mostrou tão convincente. Os sucos que continham sorbitol com a T_g' mais baixa, exibiram a mesma retenção de antocianinas que os sucos tratados com maltose e sacarose. Outros fatores tais como pH da fase não-congelável e a natureza química específica do sorbitol podem ter influenciado no mecanismo de degradação de antocianina (TORREGGIANI *et al.*, 1999).

Forni *et al.* (1997) mostraram que a modificação na composição de açúcares de damasco cortado em cubos melhorou a estabilidade de vitamina C e da cor durante a estocagem dessa fruta congelada e desidratada. O efeito protetor de vitamina C aumentou com o aumento da concentração de açúcares antes da

secagem a 65°C, sendo a maltose o carboidrato mais efetivo. A maior degradação do ácido ascórbico em frutas tratadas com maltose e sacarose pode ser relacionada ao fato delas apresentarem uma T_g' mais alta do que aquelas sem adição de carboidratos, e, portanto a diferença entre $T-T_g'$ é menor. Como consequência disto, elas provavelmente apresentam menor colapso estrutural durante a desidratação (ROOS e KAREL, 1992; LEVI e KAREL, 1995), o que pode também afetar a difusão de solutos que controlam reações deteriorativas como o escurecimento enzimático, atividade da fenolase e desta maneira a taxa de degradação do ácido ascórbico.

2.4. PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS NO CONGELAMENTO

2.4.1. Congelamento

O congelamento é um processo de redução da temperatura do produto, a um nível em que parte da água não ligada muda de fase, do estado líquido para o estado sólido. A finalidade é reduzir as velocidades das reações de deterioração e assim preservar o alimento.

O congelamento é considerado o método comercial mais eficiente de preservar as propriedades físicas, sensoriais e nutricionais de produtos ricos em proteínas, como carnes e peixes. O congelamento tem sido também um método eficaz na conservação de frutas e hortaliças, diminuindo os efeitos de deterioração na estocagem prolongada, devido principalmente às reações químicas, ações enzimáticas ou o processo de degradação biológica como os causados pela ação de microorganismos. O congelamento, embora eficiente, produz efeitos prejudiciais ao tecido vegetal comprometendo a qualidade dos produtos que se deterioram por ocasião do descongelamento e a extensão da mesma depende da velocidade e do meio de resfriamento.

Um grande número de pesquisas tem se concentrado no estudo do efeito do crescimento de cristais na integridade da estrutura celular de frutas e hortaliças, demonstrando assim, as vantagens de um congelamento rápido e/ou

de uma pré-secagem parcial para diminuir as perdas por exsudação, durante o descongelamento (RESENDE, 1995). Com sucos e polpas de frutas esse problema é secundário e a perda de qualidade está associada sobretudo com as condições de armazenamento frigorificado (ver transição vítrea), a proteção contra o oxigênio, e cuidados no pré-processamento, que requerem uma controlada inativação enzimática.

Reações químicas e biológicas, assim como crescimento de bactérias é retardado com a redução da temperatura. Devido aos tempos de congelamento serem relativamente curtos, mudanças químicas deteriorativas normalmente não se verificam durante a mudança de fase. O maior impacto causado pela diminuição da temperatura é o aumento da concentração de solutos remanescentes após a remoção de uma grande quantidade de água pela formação do gelo. Esta concentração altera drasticamente a fase não-congelada com relação a propriedades tais como pH, força iônica, ponto de congelamento, pressão osmótica e potencial de oxi-redução, podendo acarretar a precipitação e cristalização de componentes, assim como a desnaturação de proteínas (REID, 1983).

As mudanças na composição química são relacionadas à retenção de aromas, alterações no teor de ácido ascórbico, mudanças na cor e reativação de processos enzimáticos (por exemplo, peroxidase e polifenoloxidase), causando o desenvolvimento de odores indesejáveis e influenciando a qualidade da polpa (WANG e CHANG, 1994; PILAR-CANO *et al.*, 1995).

A formação dos cristais de gelo pode ocorrer em dois momentos: no congelamento e no armazenamento. Na estocagem e transporte de produtos, deve-se evitar as oscilações de temperatura, durante as quais, o produto recebe pequenas taxas de calor que são suficientes para promover o crescimento dos cristais ou são responsáveis pelo processo de recristalização.

As indústrias que processam grande volume de polpa, purê ou suco concentrado, realizam um pré-resfriamento em um sistema contínuo como em um trocador de placas ou de superfície raspada (batedeira). A temperatura atingida nesse pré-congelamento geralmente é sub-zero e depende, sobretudo da

viscosidade limite operacional do material processado. O produto ainda fluido nessa temperatura é envasado e levado a túneis de congelamento ou câmaras frigoríficas para o congelamento (endurecimento) final (FELLOWS, 2000).

O camu-camu exportado do Peru, após despulpamento, é simplesmente envasado em baldes (após adição de metassulfito de sódio como agente anti-microbiano) e armazenado em câmaras frigoríficas até congelar.

A temperatura de polpas pré-resfriadas colocadas em recipientes em câmaras frigoríficas, seguem a mesma seqüência de etapas de um alimento sólido com alto conteúdo de umidade.

Se a temperatura for monitorada no centro térmico de um alimento enquanto o calor é removido, uma curva característica é obtida (Figura 2.7) (FELLOWS, 2000).

As regiões da curva correspondem às seguintes transformações:

AS - É a curva de resfriamento. No ponto S a água permanece líquida, embora a temperatura esteja abaixo do ponto de congelamento. Este fenômeno é conhecido como super-resfriamento e pode atingir 10°C abaixo de T_{ic} .

SB – Com a formação exotérmica de cristais, a temperatura aumenta rapidamente até o ponto de congelamento.

BC – O calor é removido do alimento e no início a temperatura permanece quase constante. A temperatura de congelamento diminui gradualmente devido ao aumento da concentração do soluto na fase semi-congelada. Nesta etapa ocorre o maior volume de formação do gelo.

CD – Esta etapa pode ocorrer se a concentração de um dos solutos está super-saturada e ele cristaliza. O calor latente da cristalização é liberado e a temperatura aumenta até a temperatura eutética do soluto.

DE - As cristalizações de água e dos solutos continuam até se estabilizar. O tempo total (T_f) necessário é determinado pela taxa de calor removido.

EF – A temperatura da mistura se aproxima da temperatura do congelador.

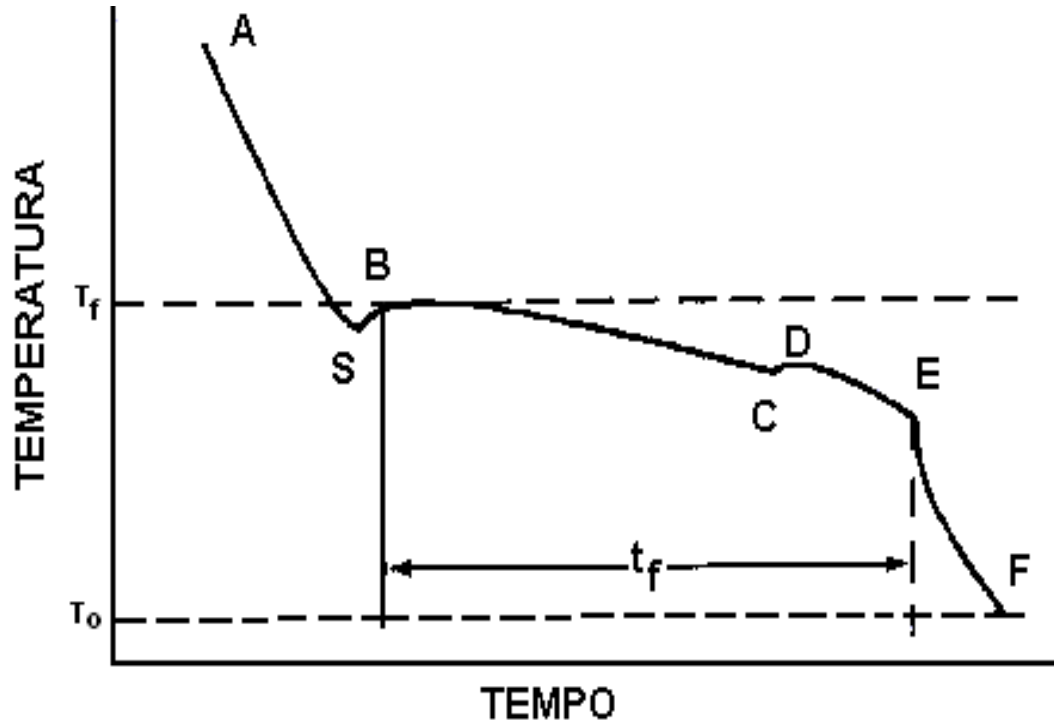


Figura 2.7. Curvas de congelamento do centro térmico em um alimento (FELLOWS, 2000).

2.4.2. Fração de gelo formada

Nos processos que envolvem transferência de calor, as propriedades dos produtos como densidade, condutividade térmica, difusividade térmica e entalpia devem ser conhecidas, e elas tendem a mudar significativamente durante a mudança de fase da água para gelo. Estas alterações tornam complexo o estudo destas propriedades, dificultando também a sua determinação experimental. A quantidade de gelo formada é função da composição química do sistema e da temperatura, e geralmente é independente da taxa de congelamento. As medidas de fração de água congelada podem ser feitas por DSC (Calorímetro Diferencial de Varredura) e NMR (Ressonância Magnética Nuclear).

A fração mássica de água congelada (ω_g) a uma certa temperatura é calculável, através da Equação (2.1) (DUCKWORTH, 1971):

$$\omega_g = \frac{\Delta H_m}{\omega_a \overline{\Delta H}} \quad (2.1)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão de gelo na amostra calculada através dos termogramas do DSC e $\overline{\Delta H}$ é o calor latente médio de fusão da água, na faixa de temperatura na qual ocorre o congelamento.

A fração mássica de água não-congelada (ω_{ng}) é a diferença entre a fração mássica de água congelada e o conteúdo total de umidade na amostra, ω_a .

Mesmo a temperaturas muito baixas, uma parte da água nos alimentos não se congela. Essa água não-congelável, ω_{ng}' , corresponde a água ligada, associada aos solutos e sólidos do produto. Schwartzberg (1981) denominou de b a razão entre essa massa de água e a massa de sólidos:

$$b = \frac{\omega_{ng}'}{\omega_s} = \frac{\omega_a - \omega_g'}{1 - \omega_a} \quad (2.2)$$

onde ω_s é a fração de sólidos e ω_{ng}' , é o valor limite ($T < -40^\circ\text{C}$) da fração de água não-congelável e corresponde a diferença entre o conteúdo de umidade, ω_a , e a máxima fração de água congelável, ω_g' .

Como o DSC analisa o comportamento de amostras a partir de uma temperatura inferior a -40°C , a equação (2.1) fornecerá o valor de ω_g' que permitirá calcular b pela Equação (2.2).

Duckworth (1971) determinou valores de b para produtos alimentícios, que variaram de 0,09 a 0,5.

2.4.3. Depressão do ponto de congelamento

Os métodos mais usados para a determinação da temperatura inicial de congelamento são baseados em dados experimentais de tempo *versus* temperatura, entalpia *versus* temperatura ou de osmometria crioscópica para sistemas líquidos.

Modelos matemáticos para descrever a termodinâmica do congelamento foram desenvolvidos considerando que os materiais alimentícios são soluções binárias ideais. Também é levado em consideração que os solutos presentes nos alimentos estão em equilíbrio com o solvente permitindo a formulação de relações entre a temperatura do alimento e a fração de água não congelada.

Com estas suposições, pode-se aplicar a equação clássica da crioscopia (MOORE, 1972):

$$\ln(a_w) = \frac{-18,02 \overline{\Delta H} (T_0 - T)}{RT_0 T} \quad (2.3)$$

na qual a atividade de água a_w , está associada à concentração, $\overline{\Delta H}$ é o calor latente médio de fusão de gelo entre a temperatura $T_0 = 273,15\text{K}$ e a temperatura T , do produto congelado; R , é a constante universal dos gases.

Schwartzberg (1981) adaptou essa equação para alimentos com alto teor de umidade e obteve uma correlação para calcular o conteúdo de gelo a uma certa temperatura, T , em função do conteúdo de água não congelável, isto é, o parâmetro $b\omega_s$.

$$\omega_g = (\omega_a - b\omega_s) \frac{T_{ic} - T}{T_0 - T} \quad (2.4)$$

onde T_0 é a temperatura de congelamento da água nas condições normais (0°C) e T_{ic} a Temperatura de Início de Congelamento da solução

2.4.4. Condutividade térmica em alimentos

A condutividade térmica de um material depende principalmente da composição do produto, incluindo a presença de espaços vazios e do grau de homogeneidade da estrutura. SWEAT (1974) determinou a condutividade térmica de várias frutas e legumes e concluiu que o conteúdo de umidade é a propriedade que mais afeta o valor da condutividade.

A condutividade térmica em polpas congeladas tem sido determinada pelo método transiente, isto é por meio de uma sonda linear que promove um aquecimento, ao mesmo tempo em que mede a velocidade de dissipação desse calor (KUMCUOGLU *et al.*, 2007; MATTIO *et al.*, 2006; COGNÉ *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2001; GRATZET e TOLEDO, 1993).

Alternativamente, a condutividade térmica pode ser determinada pelo método em regime permanente, no qual um fluxo de calor constante gera uma diferença de temperatura entre duas superfícies que, introduzida na equação de transferência de calor, permite calcular uma condutividade média entre as temperaturas.

Apesar de exigir equipamento menos sofisticado do que o método de sonda, essa metodologia é menos utilizada devido ao tempo necessário para o sistema entrar em regime, que pode, inclusive, alterar algumas características físicas do produto. Esse método, com um equipamento que usa cilindros concêntricos, foi usado por Gabas *et al.* (2003) para medir a condutividade de suco concentrado de laranja, a baixas temperaturas.

Uma análise da variação da condutividade térmica de produtos congelados com o aumento do conteúdo de gelo devido ao abaixamento de temperatura foi realizado por Schwartzberg (1981). A equação obtida, baseada em parâmetros físicos, foi simplificada por Succar e Hayakawa (1983), obtendo melhores ajustes aos dados experimentais e é a seguinte:

$$k = k_f + sf(Tic - T) + (k_0 - k_f)(Tic / T) \quad (2.5)$$

onde k_f e sf são constantes de ajuste e k_0 é a condutividade térmica do produto não congelado.

Existem muitas correlações na literatura para estimar k_0 de alimentos. Uma das mais confiáveis para sucos de frutas, leite e solução de açúcar é a Equação de Riedel apud Choi e Okos (1986):

$$k_0 = 1,73 \times 10^{-3} (326,58 + 1,0412T - 0,0033T^2) (0,46 + 0,54\omega_a) \quad (2.6)$$

onde: ω_a a fração de umidade no alimento, T dado em graus centígrados, e k em W/mK

2.5. REOLOGIA

Reologia é o estudo das propriedades de escoamento dos gases, líquidos e sólidos. O campo da reologia estende-se desde a mecânica de fluidos newtonianos até a elasticidade de Hooke e compreende todos os materiais fluidos, pastosos e em suspensão (BIRD *et al.*, 1960).

O conhecimento das propriedades reológicas dos produtos alimentícios é de grande interesse em projetos de engenharia de processos para a obtenção de informação sobre estrutura ou conformação dos constituintes macromoleculares dos alimentos, no controle de qualidade da matéria-prima; do produto intermediário e do produto final após o processamento. A reologia pode ser correlacionada com dados de análise sensorial da textura dos alimentos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1996; BARNES *et al.*, 1989).

Ensaio reológico para a determinação das propriedades dos materiais, são realizados em condições de escoamento laminar. Para serem significativos,

os dados devem ser obtidos dentro de uma faixa de taxa de deformação e de intervalo de temperatura apropriados para o processo em questão, (STEFFE, 1996).

Os poucos dados reológicos de produtos obtidos de frutas tropicais tem levado a indústria nacional a assumir, no processamento destes sucos, condições semelhantes às aplicadas na produção do suco de laranja (VIDAL *et al.*, 2000).

A caracterização reológica de um material consiste em encontrar a relação que existe entre a tensão e a deformação ou taxa de deformação resultante. Esta relação é uma propriedade única do material a uma determinada temperatura.

Em função do comportamento reológico viscoso, os fluidos podem ser basicamente classificados em newtonianos e não-newtonianos (Figura 2.8).

2.5.1. Fluidos newtonianos

Em fluidos newtonianos, a tensão de cisalhamento, τ , é diretamente proporcional à taxa de deformação, γ , como é observado na Equação (2.7), de modo que a viscosidade (η) do sistema independe da taxa de deformação aplicada (γ).

$$\tau_0 = \eta \cdot \gamma \quad (2.7)$$

Inúmeros produtos alimentícios em forma de soluções aquosas, soluções de sacarose, sucos de frutas clarificados apresentam comportamento newtoniano (RAO, 1986).

2.5.2. Fluidos não-newtonianos

Em fluidos não-newtonianos a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é linear e/ou não passa pela origem, podendo ainda ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. Nesses casos, por simplificação pode-se definir uma viscosidade aparente, η_{ap} , calculada pela razão $\tau/\dot{\gamma}$ em cada situação medida.

Nos fluidos reologicamente dependentes do tempo a viscosidade aparente varia, tanto com a taxa de deformação, como com a duração de sua aplicação. A diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento a uma condição de temperatura e taxa de deformação constante caracteriza um material tixotrópico, enquanto que fluidos que têm a sua viscosidade aparente aumentada com o tempo são denominados reopéticos. Grande parte dos fluidos alimentícios como pastas de frutas e vegetais, *ketchup*, mostarda e alimento para bebê apresentam comportamento tixotrópico (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1993; CHOI e YOO, 2004).

Nos fluidos independentes do tempo, a viscosidade aparente é somente função da taxa de deformação, podendo apresentar ou não, uma tensão residual (τ_0) por ocasião do início do escoamento (Figura 2.8). Os modelos físico-matemáticos de interesse para a polpa de frutas serão apresentados a seguir:

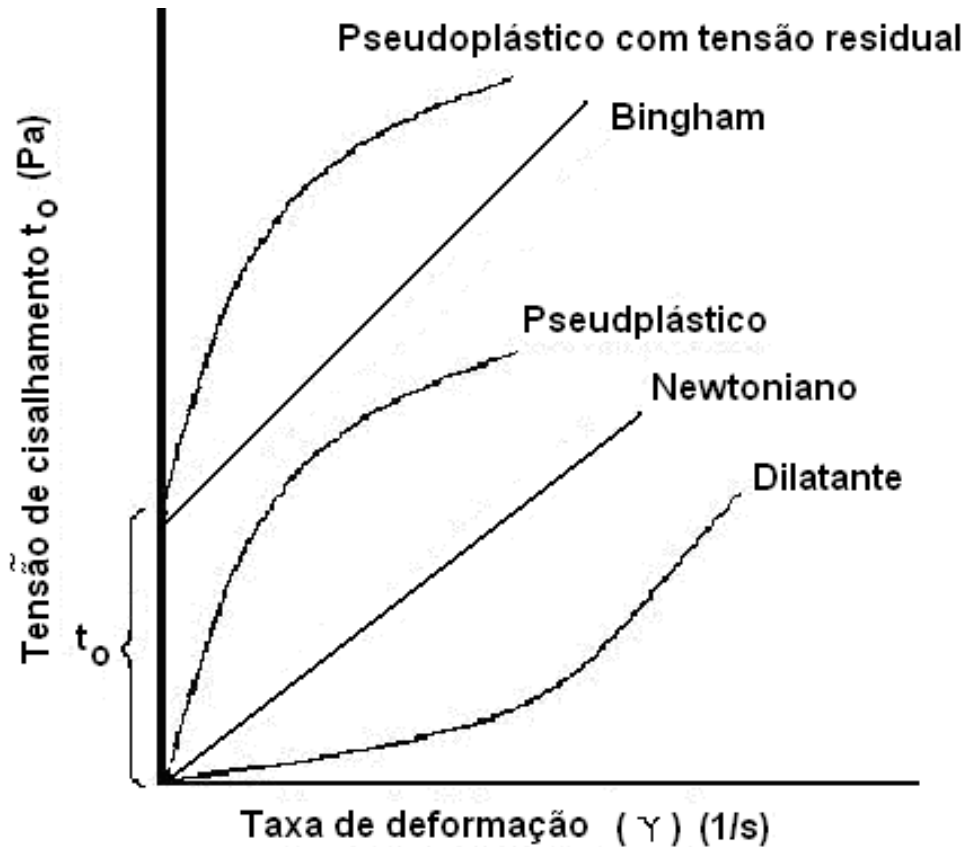


Figura 2.8. Curvas de escoamento típicas de fluidos (Fonte: STEFFE, 1996)

a) Modelo da Lei da Potência, PL

Para fluidos não-newtonianos a equação de Oswald-de-Waele, também conhecida como Lei da Potência é muito utilizada, devido a sua simplicidade (RAO e ANANTHESWARAM, 1982) e por ser facilmente manuseável na forma logarítmica:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

onde

K = fator de consistência ou índice de consistência

n = índice de escoamento

Nesse modelo a viscosidade aparente é dada por:

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.9)$$

A grande maioria das polpas e purês tem comportamento de fluidos pseudoplásticos, caracterizados por terem o índice de comportamento “n” menor que a unidade, e quanto menor seu valor, mais intenso é o comportamento pseudoplástico. O valor de n diminui com o aumento do teor de sólidos e usualmente é pouco afetado pela variação da temperatura. O valor do índice de consistência, K, aumenta com o aumento do teor de sólidos e também varia com a temperatura (HOLDSWORTH, 1971). O fluido é chamado de dilatante quando n é maior que 1,0.

b) Modelo de Herschel-Bulkley, HB

Muitos alimentos fluidos, além de apresentarem uma relação não-linear entre a tensão e a deformação necessitam de uma tensão residual inicial, τ_0 , para começar a se movimentar. Matematicamente, são modelados pela Lei da Potência acrescido do termo de tensão inicial. Esses fluidos são conhecidos como modelo de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K_{HB} (\dot{\gamma})^{n_{HB}} \quad (2.10)$$

sendo

K_{HB} = índice de consistência

n_{HB} = índice de comportamento

c) Modelo de Casson

O modelo reológico de Casson foi desenvolvido para suspensões de partículas em meio newtoniano. Ele tem sido amplamente utilizado em alimentos, particularmente na estimativa da tensão inicial (VITALI e RAO, 1984b), sendo adotado pelo International Office of Cocoa and Chocolate como método oficial

para interpretar o comportamento reológico da massa de chocolate (RAO e RIZVI, 1986). A equação de Casson é a seguinte:

$$(\tau)^{0,5} = \tau_0 + K_C (\gamma)^{0,5} \quad (2.11)$$

onde:

τ_0 e K_C são constantes do modelo.

d) Modelo de Mizrahi-Berk, MB

Mizrahi e Berk (1972) desenvolveram um modelo reológico, que é uma modificação do modelo de Casson, adaptada para representar uma suspensão de partículas interagindo em um solvente pseudoplástico. A equação resultante, chamada do modelo de Mizrahi-Berk, é:

$$(\tau)^{0,5} = \tau_0 + K_{MB} (\gamma)^{n_{MB}} \quad (2.12)$$

onde :

τ_0 , K_{MB} e n_{MB} , são parâmetros a serem determinados pelo ajuste.

Esse modelo representa melhor o comportamento reológico de suco de laranja concentrado. Foi determinado que τ_0 era afetado pela concentração de partículas suspensas e pela concentração de pectina solúvel, e K_{MB} e n_{MB} dependem principalmente das propriedades do solvente.

A aplicabilidade desses modelos em estudos reológicos de purês e sucos é ampla. Guerrero e Alzamora (1998), por exemplo, obtiveram um bom ajuste do modelo de Herschel-Bulkley em reogramas de purês de pêssego, manga e mamão que foram concentrados pela adição de glicose. O modelo de Casson foi o que melhor caracterizou o comportamento de escoamento de purês de pêssegos reconstituídos por extrusão (AKDOGAN e MCHUGH, 2000). O modelo Mizrahi-

Berk é um dos que melhor se ajusta à maioria dos reogramas de purês e sucos (VITALI e RAO, 1982; PELEGRINE *et al.*, 2000).

2.6. CINÉTICA DA ESTABILIDADE NOS ALIMENTOS

O estudo da estabilidade de um constituinte verificando a sua deterioração ou aparecimento de sub-produtos ao longo do tempo, deve ser baseado no conhecimento das reações químicas envolvidas no processo. A determinação da cinética química de uma reação envolve o estudo de taxas e mecanismo pelos quais uma espécie se converte a outra. Considerando a natureza complexa dos alimentos é difícil determinar o mecanismo real das reações intermediárias que levam a uma mudança particular, porém alguns procedimentos podem ser adotados para avaliar a cinética global de produção ou consumo de constituintes dos alimentos de interesse, assumindo-se que fatores ambientais como temperatura, umidade, luz e concentração de outros componentes, são mantidos constantes (ROOS, 1987).

Reações químicas em alimentos que seguem uma cinética de ordem zero apresentam uma taxa constante de variação da concentração de um produto ou reagente. Se a concentração versus tempo apresentar um comportamento exponencial linearizável pela aplicação do logaritmo natural, a concentração de reação segue um modelo cinético de primeira ordem (SINGH e BAWA, 1998).

Normalmente uma pseudo-reação de 1ª ordem pode relacionar os dados entre causa e efeito. Perdas de qualidade para a maioria dos alimentos podem ser apresentadas por uma equação matemática da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = CA^x \quad (2.13)$$

onde

A = o fator de qualidade medido, t = tempo e C = constante da reação que depende da temperatura, atividade de água, nível de oxigênio, etc. x = ordem da reação que define a cinética da reação.

O sinal negativo é usado para indicar deterioração (perda de A) e o positivo é usado para produção de um produto final (LABUZA, 1982).

2.7. POLPAS DE FRUTAS

O processamento de frutas tem sido uma fonte de recursos muito importante para o Brasil. Frutos maduros têm vida útil reduzida, mesmo quando armazenados sob refrigeração. Em países em desenvolvimento, as perdas de frutos pós-colheita ultrapassam 20% da produção (CHITARRA e CHITARRA, 1990). O processamento dessas matérias-primas proporciona disponibilidade de frutos climatéricos no período de entressafra, evita a desocupação do pessoal das fábricas nesse período, atende a demanda do comércio e, conseqüentemente evitará um desequilíbrio acentuado dos preços em épocas de escassez.

O termo polpa significa, produto obtido pelo esmagamento das partes comestíveis de frutas carnosas, após a remoção de seus constituintes normalmente não consumidos, como cascas e sementes. É um produto que atende às necessidades de vários segmentos da indústria alimentícia, como as indústrias de sucos naturais, sorvetes, laticínios, balas, doces e geléias.

A grande desvantagem da comercialização da fruta do camu-camu *in natura* é o reduzido tempo de vida útil, devido, principalmente, a danos de tecidos e células durante o manuseio e/ou transporte, levando, à perda de peso devido ao ressecamento, aumento da taxa de respiração e da atividade metabólica facilitando a atuação de enzimas e modificando os substratos. Em conseqüência, algumas indicações visuais de perecibilidade começam a se manifestar após curto período de vida (3-4 dias pós-colheita) tais como a descoloração, perda de aroma, amolecimento da polpa, escurecimento da fruta e a presença de fungos no mesmo, causando desinteresse do consumidor (ARÉVALO e KIECKBUSCH,

2005a,b). Em frutos conservados na geladeira, Arévalo e Kieckbusch (2005a) observaram sintomas de degradação, sobretudo odor de fermentação, após 30 dias para a polpa e após 8 dias para frutos inteiros de camu-camu mantidos em meio ambiente. A perda da qualidade nutricional, expressada em degradação do ácido ascórbico, foi identificada muito antes (5 dias).

2.7.1. Processamento da polpa

A preparação de frutos do camu-camu na forma de polpa congelada resulta em um produto com excelentes características quanto à cor, sabor e aroma. Além disso, a polpa de camu-camu congelada pode ser utilizada como insumo na formulação de novos produtos.

O processamento de frutos visando à produção de polpa congelada envolve uma série de operações de seleção e preparo da matéria-prima, seguida pelo despulpamento e tratamento térmico, e finalizando com etapas de congelamento e embalagem. A Figura 2.9 apresenta um fluxograma típico de processamento, para a produção de polpa congelada.

No processamento da polpa, as operações que devem ser adequadas visando à qualidade do produto final são a inativação enzimática e o despulpamento.

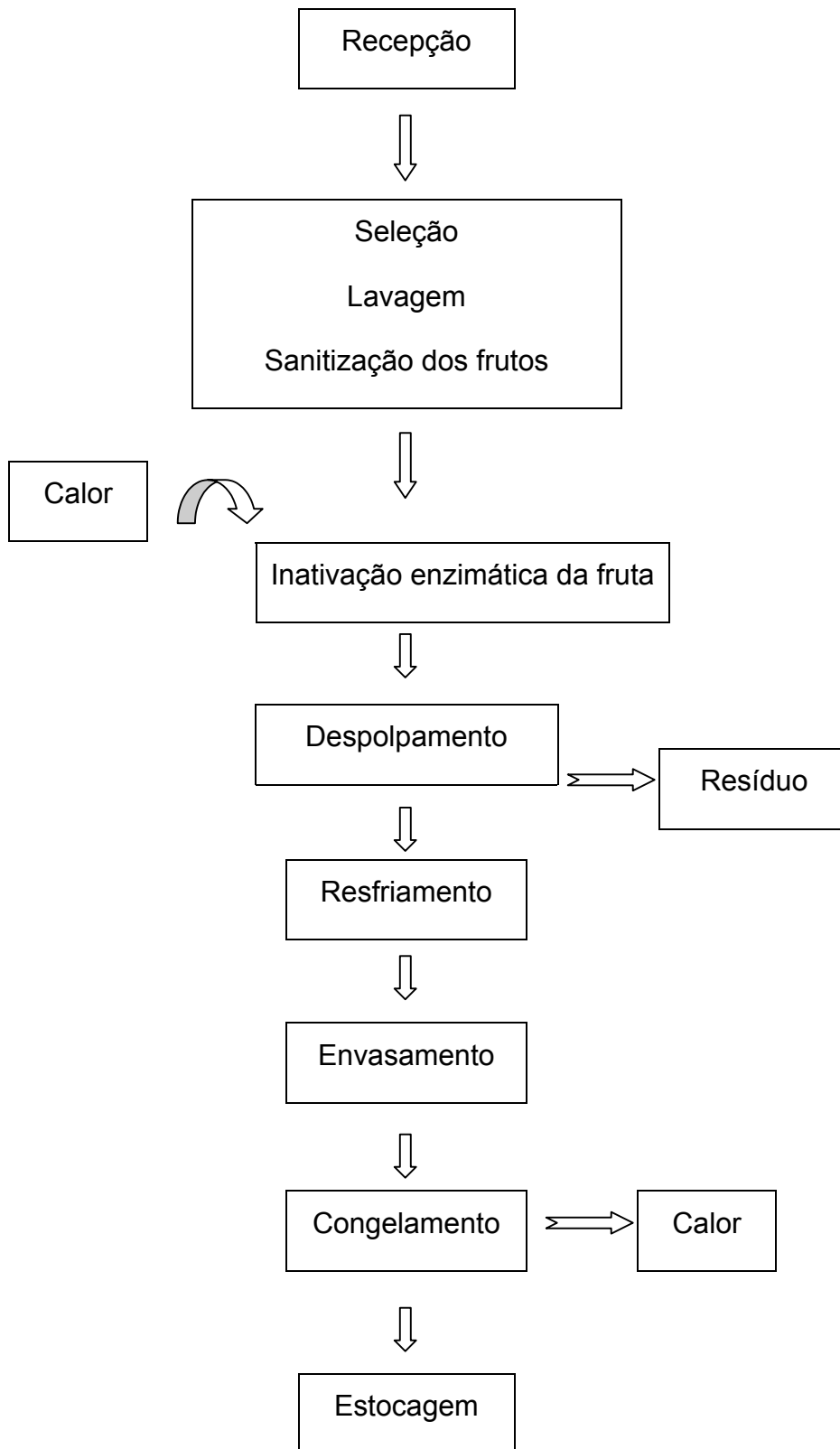


Figura 2.9. Fluxograma típico para a obtenção de polpa de frutas.

A inativação enzimática também chamada de branqueamento consiste em realizar um escaldamento de frutas e hortaliças, visando, sobretudo a destruição do complexo enzimático desses vegetais.

Algumas frutas necessitam ter sua casca retirada antes do despulpamento e, às vezes, uma desintegração ou corte para facilitar a extração da polpa. Uma variante utilizada na seqüência apresentada na Figura 2.9 é realizar o despulpamento antes do tratamento térmico, que, nesse caso, consiste em uma pasteurização.

2.7.1.2. Despulpamento

O despulpamento é a separação da polpa do fruto através do esmagamento de suas partes comestíveis, realizada em centrífugas horizontais ou ligeiramente inclinadas. O sistema usa uma combinação de forças de compressão e de cisalhamento. Ele consiste em uma peneira cilíndrica metálica, com furos da ordem de 1 mm, no centro do qual um eixo em alta rotação contém uma serie de escovas, palhetas de borracha ou facas que friccionam o produto sobre a malha. Às vezes a compressão é feita por meio de uma rosca em fim. Em alguns casos é necessário um refino (acabamento) da polpa, com uma tela de aberturas menores, e nesse caso, apenas escovas de cerdas são usadas.

Dib Táxi (2001) pesquisou três tipos de despulpadeiras na extração de polpa de camu-camu (de escovas, de facas e de acabamento) e concluiu que o despulpador com escovas produzia um suco de melhor qualidade, em termos de aceitação sensorial.

2.7.2. Inativação enzimática de alimentos

As enzimas provocam escurecimento, perda de valor nutricional e afetam o sabor e o aroma dos alimentos. Por exemplo, a banana sofre um escurecimento rápido quando exposta ao oxigênio pela ação da peroxidase e da polifenoloxidase.

Essas enzimas podem ser inativadas ou ter sua atividade reduzida por um pré-tratamento térmico (CANO *et al.*, 1990).

A peroxidase se comporta como sendo a enzima mais termorresistente nos produtos de origem vegetal. Nas frutas, devido às condições mais ácidas, a peroxidase se apresenta menos estável, embora sua inativação ainda seja difícil. Essa enzima é usada como sensor da eficiência do processo de branqueamento e sua inativação é uma garantia da destruição das outras enzimas.

Além da inativação enzimática, o branqueamento serve para eliminar ar ocluído nos tecidos, promover a fixação da cor e amolecer o tecido.

Existem dois métodos comerciais de inativação enzimática de alimentos sólidos: rápida imersão em um banho de água quente ou exposição à vapor de água saturado. A transferência de calor por contato com vapor é mais eficiente, o processo produz menor lixiviação de solutos e menor volume de água descartada do que no banho de água. Mas a imersão exige menor investimento e é um processo energeticamente mais eficiente do que a inativação por vapor. Fellows (2000) alerta que o esfriamento após o tratamento térmico deve ser rápido e o uso de água fria pode ser mais danoso, em termos de perdas por lixiviação do que a própria inativação. Recomenda-se o uso de ar frio quando o branqueamento é feito com vapor para se ter retenção maior de nutrientes.

A literatura que relata pesquisas sobre o processamento de camu-camu registra apenas branqueamento por imersão em água quente e geralmente por dois minutos. A maioria das pesquisas usa água em ebulição. Dib Taxi *et al.* (2003) trabalhando com camu-camu realizaram o tratamento térmico a 95°C por 2 min. Em um trabalho recente Maeda *et al.* (2006) usou temperatura de 70°C por 2 min para frutos de camu-camu.

A literatura não registra pesquisas sobre perdas totais em ácido ascórbico exclusivamente no branqueamento, nem mesmo para a acerola, que sofre um processo de inativação enzimática semelhante ao do camu-camu.

CAPITULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATÉRIA-PRIMA

3.1.1. Camu-camu

Camu-camu ((*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) cultivado nos municípios de Iguape e de Mirandópolis (SP) e comercializado pelo CEAGESP (Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo) foi transportado até o Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos, LEPPbio, da Faculdade de Engenharia Química (UNICAMP) um dia após a colheita. Os frutos são comercializados em bandejas de aproximadamente 600 g cada uma e embaladas em caixas de papelão contendo 4 bandejas. Foram processados frutos das safras de 2003 a 2006.

3.1.2. Aditivos

- Sacarose, na forma de açúcar refinado comercial marca União, adquirido em supermercado local.
- Goma arábica em pó (Synth - Brasil).
- Maltodextrina Mor-rex 1910 (Corn Products Brasil), com um valor médio de Dextrose - Equivalente de 10, segundo informação do fabricante.

3.2. OBTENÇÃO DA POLPA

A polpa de camu-camu foi obtida por duas formas diferentes, dependendo da quantidade de material a ser processado. Em pequena escala (bateladas de até 1 kg) usava-se os equipamentos no LEPPbio. Para um processamento de grandes volumes utilizava-se a instalação da Planta Piloto de Frutas e Hortaliças da FEA/UNICAMP.

3.2.1. Seleção e limpeza dos frutos

A seleção das frutas foi feita visualmente de acordo com o estado de maturação e tamanho e os frutos com danos físicos foram eliminados. Apenas frutos maduros e sadios com maturidade e tamanho uniforme foram utilizados.

As frutas selecionadas foram sanitizadas por imersão durante 15 minutos em banho de água contendo 20 ppm de hipoclorito de sódio e em seguida enxaguados em água potável e enxugados em papel toalha.

Os frutos adquiridos em cada safra foram caracterizados quanto à sua composição. O diâmetro foi determinado por meio de um paquímetro digital, marca Mitutoyo (Japão), com resolução de 0,05 mm.

3.2.2. Inativação enzimática

A inativação enzimática foi realizada com os frutos inteiros. Eles foram submetidos a um tratamento térmico por imersão em água em ebulição ($98^{\circ}\text{C} \pm 1$) por um tempo pré-definido, e em seguida levados a um resfriamento em água gelada por 1 ou 2 minutos. Foram avaliados três diferentes tempos de imersão: 30, 60 e 120 segundos. O tempo de 2 minutos foi considerado como o tempo padrão.

Para o processamento em escala de bancada no LEPPbio, os frutos eram colocados em um cesto perfurado e imersos em uma panela de aço inoxidável (capacidade de 2 litros) contendo água já em ebulição. A panela era aquecida através de um aquecedor a gás semi-industrial (Metalúrgica ROA). Quando o processamento ocorria na Planta Piloto de Frutas e Hortaliças da FEA/UNICAMP, o princípio de funcionamento do sistema era o mesmo, porém o vaso para o tratamento térmico era maior (capacidade de 20 litros).

Como o controle da operação do tratamento térmico realizado em pequena escala era mais confiável, a safra de 2006 foi processada em varias bateladas no equipamento do LEPPbio, e então levada à Planta Piloto da FEA, para o despolpamento.

Os níveis de temperatura atingidos pela fruta foram estimados através do levantamento da curva de penetração de calor e de resfriamento no centro da fruta. Essas determinações foram realizadas com frutas individuais, suspensas através de um termopar colocado em seu centro geométrico e imersas em um banho termostático (Marca OPTHERM-HAAKE, Modelo DC3, Alemanha), conforme esquematizado na Figura 3.1.

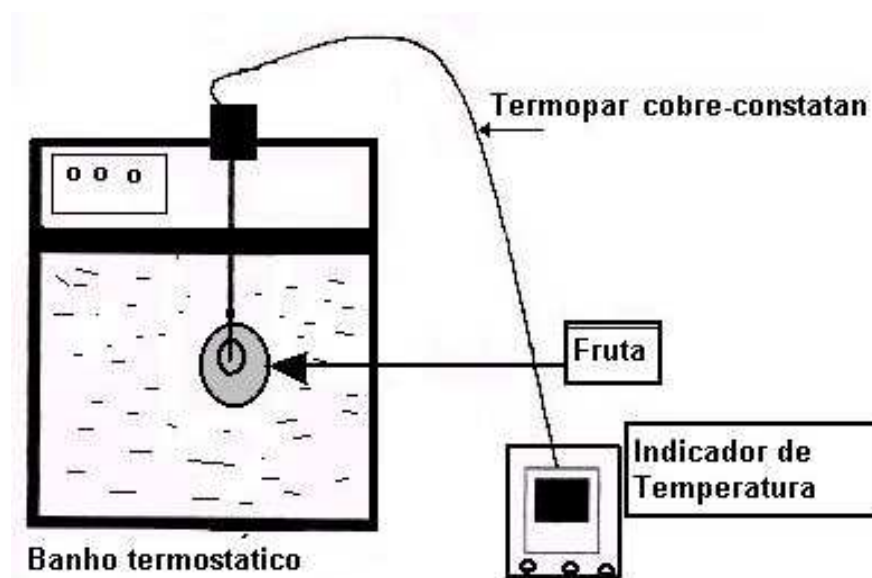


Figura 3.1. Esquema da instalação utilizada para a obtenção das curvas de aquecimento e resfriamento e aquecimento da fruta.

Os dados eram registrados em intervalos de 30 segundos e cada experimento foi feito em triplicata, utilizando uma nova fruta. O aquecimento e o resfriamento eram interrompidos quando não era mais detectável uma variação da temperatura no centro da fruta. Cada ensaio durava aproximadamente 8-10 minutos.

3.2.3. Despolpamento

O despolpamento também foi feito em duas escalas. Para produção em pequena escala procedia-se ao corte da fruta com faca de aço inoxidável seguida pela remoção manual das sementes. O material obtido era introduzido em uma centrífuga doméstica, Marca Walita, cuja cesta rotativa tinha aberturas de 1 mm de diâmetro. Como o grande volume da casca tendia a projetar parte dos rejeitos por sobre a borda, misturando-a com a polpa, fez-se uma adaptação na centrífuga que consistiu na colocação de uma segunda tampa (disco de acrílico) sobre o cesto giratório para diminuir o transbordamento da casca ou resíduo. Desta forma aumentava-se o tempo de retenção do material na cesta rotativa e obtinha-se maior extração da polpa e um resíduo mais compacto.

Para produções maiores utilizou-se a despolpadeira de escovas Marca Bertuzzi, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, dotada de peneira com orifícios de 0,8 mm de diâmetro e alimentada com os frutos inteiros.

A polpa produzida que não recebia aditivos era imediatamente embalada em sacos plásticos de polietileno (10,5cmx15,5cmx0,15mm) contendo 20 g de material e fechados por meio de seladora Marca LORENZETTI, e então submetidos ao congelamento em freezer doméstico Marca ELETROLUX, a temperatura -20°C.

Não havia nenhum controle sobre a velocidade de congelamento. As embalagens eram distribuídas dentro do congelador, possibilitando a disposição adequada do material no ambiente. As embalagens congeladas eram mantidas ao abrigo da luz.

3.2.4. Formulação da polpa (aditivos)

Parte da polpa tratada termicamente (água em ebulição, 2 minutos) foi separada, dividida em 4 lotes de cerca de 4 kg cada um, que receberam os seguintes crioprotetores: Goma arábica, sacarose e maltodextrina. A homogeneização desses aditivos foi realizada por meio de um mixer doméstico Marca Walita, sob baixa rotação, para minimizar a incorporação de ar. A Tabela 3.1 apresenta as proporções utilizadas desses aditivos (% em relação à massa total inicial da polpa) assim como a denominação dada a essas amostras e aos produtos não-aditivados.

Tabela 3.1. Denominação e formulação das polpas de camu-camu.

Denominação	Aditivos (massa aditivos/massa polpa original, %)
GA	Goma arábica (15%)
SAC	Sacarose (25%)
MD	Maltodextrina (20%)
PNT	Polpa de camu-camu <i>in natura</i>
PTT	Polpa de camu-camu inativado (98°C, 2 min)

Esse material também foi embalado em sacos plásticos de polietileno e em seguida congelado e mantido ao abrigo da luz.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO

3.3.1. Determinação do conteúdo de umidade, ω_a

A determinação do teor de umidade foi feito pelo método gravimétrico em estufa a vácuo (Marca FANEM, Modelo 099EV) à temperatura de 90°C por 48 horas e expresso em g água/g polpa. Em alguns casos a umidade está expressa em g água/100 g polpa.

3.3.2. Determinação de Sólidos Solúveis Totais, SST

Os sólidos solúveis totais foram estimados por meio de um refratômetro de precisão ABBE, Marca ATAGO, Modelo 3T, com correção de temperatura e a acidez, e o resultado é expresso em °Brix.

3.3.3. Determinação do pH

O pH foi obtido através de potenciômetro, calibrado previamente com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, utilizando pHmetro digital, Modelo pH320, WTW, com eletrodo combinado de vidro.

3.3.4. Determinação da Acidez Total Titulável, ATT.

O teor de ácidos, expresso pela acidez total titulável (ATT), foi medido por titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1N. A acidez total foi determinada segundo o método da AOAC (1984). Os resultados são expressos em percentagem de ácido cítrico.

3.3.5. Determinação de Ácido Ascórbico, AA.

A determinação do ácido ascórbico da polpa, casca e semente, assim como da fruta integral, foi realizada por titulação direta, segundo a metodologia descrita pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). A metodologia se baseia na

capacidade do iodo (agente oxidante) em oxidar quantitativamente o ácido ascórbico, utilizando uma solução de amido como indicador. A solução de amido (0,5%) é preparada aquecendo-se água até a ebulição e então adicionando o amido sob agitação. Após seu esfriamento a solução é armazenada em frascos escuros, em geladeira. O emprego da iodometria com amido mostrou ser mais preciso do que a técnica mais usada atualmente, que recomenda o uso de 2,6 diclorofenol indofenol, pois a viragem para o azul na iodometria através do amido sofre menos influência da cor vermelha-arroxeadada na amostra de camu-camu. Os resultados são expressos em mg de ácido ascórbico/100 g de amostra.

Para a determinação de ácido ascórbico na polpa, a massa de uma amostra de cerca de 2 g era determinada com resolução de 0,1 mg em balança analítica (Marca OHAUS, Analytical Plus), e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, recebendo 100 mL de uma solução 2% de ácido oxálico, a frio, e triturado em mixer até obtenção de uma suspensão homogênea. O erlenmeyer recebia 5 mL da solução de amido e era imediatamente titulado com solução de iodo 0,1 N (INSTITUTO ADOLFO LUZT, 1985).

3.3.6. Determinação da cor refletida

A cor refletida foi determinada por meio de um espectrofotômetro Colorquest Hunterlab, com refletância especular incluída, registrando-se os valores de L* (Luminosidade), a* (intensidade de vermelho) e b* (intensidade do amarelo).

As amostras da polpa natural ou da polpa com crioprotetores eram colocadas em uma cubeta de 15 mm de espessura e a cor lida diretamente por reflexão.

Esta medição foi realizada no Laboratório Geral do Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição – DEPAN - FEA/UNICAMP.

3.3.7. Determinação de antocianinas

As antocianinas foram determinadas por absorbância, usando um espectrofotômetro Marca Hewlett Packard, modelo 8453, que utiliza um software UV-Visível Chem Station. A amostra era colocada em uma cubeta de acrílico de 15 mm de espessura e a cor lida por reflexão.

A determinação das antocianinas se baseou no método de Askar e Treptow (1993), tal como foi adotada para as antocianinas de açaí (ROGEZ, 2000). A metodologia original recomenda 4 leituras de absorbância para uma mesma amostra, isto é, a dois pHs (1,0 e 4,5) e em dois comprimentos de onda (514 e 700 nm), para desta maneira poder descontar o efeito de interferentes e ajustar a linha de base.

Rogez (2000) recomenda utilizar alíquotas de aproximadamente 10 a 15 g de polpa adicionadas de 50 mL de solução extratora (etanol acidificado com 1% v/v de HCl 12 M).

A extração deve ser realizada durante 12 horas sob refrigeração. O recipiente é coberto com papel alumínio para evitar a incidência de luz e agitado manualmente cerca de 3 vezes durante esse período.

Pesa-se com precisão (0,1mg) cerca de 2 g desse extrato que então é diluído com 5 a 7 mL de uma solução a pH=1 (HCl 0,1N e KCl 0,1N) de maneira que a absorbância lida seja compreendida no intervalo de 0,3-0,8 nm. Cada diluição é feita sem agitação brusca para evitar a incorporação de oxigênio. A solução é filtrada sobre filtro Whatman no 1, antes da leitura de absorbância. A leitura da absorbância deve ser feita a 514 nm (pico de absorbância máxima das antocianinas do açaí) e a 700 nm (região sem pico).

Com outra alíquota do mesmo extrato repete-se o procedimento, mas a diluição, na mesma proporção, é feita com tampão pH 4,5 (HCl 0,2 N/CH₃COONa 0,4 N).

A concentração em antocianinas, C₁, é calculada por meio da Equação 3.1.

$$C_1 = ((A_{514} - A_{700})_{pH1,0} - (A_{514} - A_{700})_{pH4,5}) D.F \quad (3.1)$$

onde:

A = Leitura da Absorbância

D = Fator de diluição da amostra

F = 18,6786 é o fator de conversão, ligado aos coeficientes de extinção molar e massa molecular das antocianinas do açaí (ROGEZ, 2000)

Essa metodologia foi ensaiada com extratos de polpa de açaí, adquiridos no mercado de Campinas, antes de ser utilizada com o camu-camu.

Essa metodologia de quantificação de antocianinas, quando aplicada ao monitoramento rotineiro do camu-camu durante o armazenamento, mostrou-se trabalhosa e, em parte, com uma preocupação desnecessária com correções que não influenciavam o resultado de modo significativo. A determinação a $\lambda=700$ nm, por exemplo, conduzia a valores negligíveis e, às vezes, errados, devido a problemas com a linha de base.

Considerando que a utilização da concentração de antocianinas neste trabalho contemplava, principalmente, valores comparativos, resolveu-se adotar uma forma simplificada de sua quantificação. A extração das antocianinas era realizada partindo-se de 10 a 15 g de polpa com 50 mL da solução extratora (85% HCl 12M, e 15% de etanol 95%). Essa composição de solução extratora é recomendada por Francis (1982). A extração era realizada durante 12 horas sob refrigeração e agitação intermitente. Todo o extrato obtido era filtrado (sob vácuo, através de funil com filtro de vidro sinterizado no 2 dotado de uma cobertura de papel filtro) e o resíduo lavado com a mesma solução até extração completa dos pigmentos. O líquido era então transferido para um balão volumétrico de 500 mL e o nível completado com a mesma solução. Quando a coloração do extrato era menos intensa, usava-se balão volumétrico de 250 mL.

O pH dessa solução foi medido obtendo-se um valor de 1,23. Uma alíquota era transferida para a cubeta do espectrofotômetro e procedia-se à obtenção do espectro de absorção, de 300 a 700 nm. A Figura 3.2 apresenta um

espectro típico, obtido de uma amostra de polpa de camu-camu inativada termicamente e sem aditivos. Observa-se que o pico das antocianinas aparece em $\lambda=520$ nm com um valor de absorvância de 0,6626. O comprimento de onda desse pico máximo de absorvância variou ligeiramente com o processamento, sobretudo com a polpa aditivada e em cada caso utilizou o pico máximo para a quantificação das antocianinas.

A dificuldade na determinação do valor absoluto do pico a 520 nm é devido ao desconto da linha de base, porque o mesmo se localiza na cauda de um pico maior. Para a determinação do valor de absorvância a ser subtraído, escolhia-se 3 a 5 pontos representativos da curva da cauda do pico. Na Figura 3.3 esses pontos foram ($\lambda=300$ Abs=1,9869), ($\lambda=410$; Abs=0,614), ($\lambda=610$; Abs=0,2579) e ($\lambda=700$; Abs=0,1998). Os valores foram introduzidos em uma equação de ajuste, (Equação 3.2):

$$Abs = H(\lambda - \lambda_0)^d \quad (3.2)$$

e os parâmetros de ajuste, H, λ_0 e d, determinados.

Para a curva da Figura 3.3, os valores foram: H=90,9855; $\lambda_0=253,2363$ e d=-0,993779 e o coeficiente de correlação, R^2 , foi superior a 0,9999.

Esses parâmetros eram novamente introduzidos na Equação 3.3 determinando-se o valor a ser descontado para corrigir a absorvância do pico. A Figura 3.3 apresenta a curva obtida com os parâmetros acima. O valor a ser descontado corresponde a 0,3531 (determinado em $\lambda = 520$ nm).

Para o cálculo da concentração de antocianinas usou-se o mesmo valor de coeficiente de extinção sugerido por Rogez (2000) para o açaí, pois a principal antocianina desses dois frutos é a cianidina-3-glicosídeo (ZANATTA e MERCADANTE, 2007).

A concentração de antocianinas na amostra é calculada usando a Equação (3.3) sendo que o rearranjo dos valores Absbase corresponde ao calculado pela Equação (3.2):

$$C = 18,6786(Abs_{lida(520)} - Abs_{(base)})D \quad (3.3)$$

A Figura 3.2. mostra o espectro na determinação de antocianinas na polpa de camu-camu, e a Figura 3.3. apresenta o ajuste da linha de base com os respectivos dados obtidos a partir da Figura 3.2, através da equação 3.2.

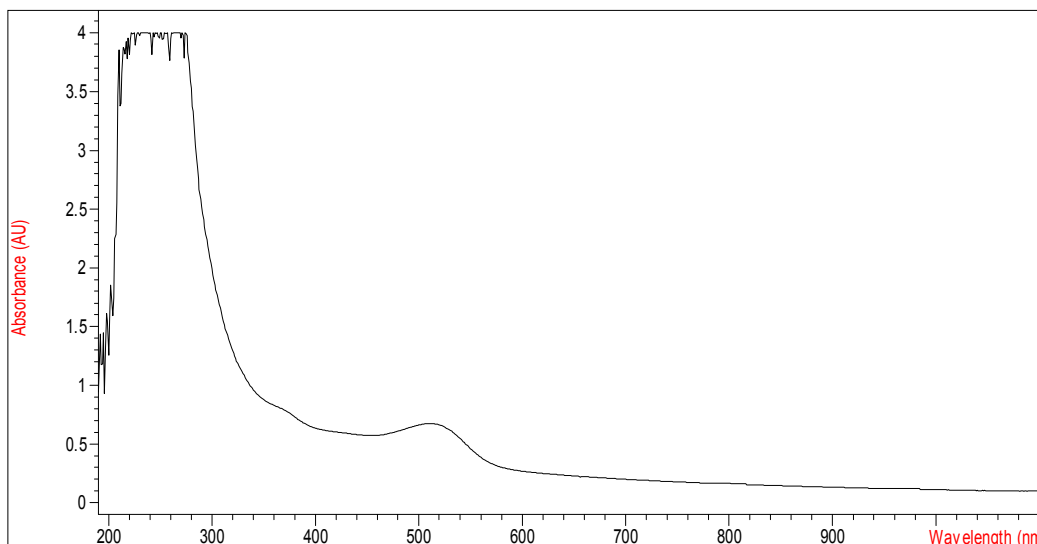


Figura 3.2. Espectro das antocianinas presentes na polpa de camu-camu.

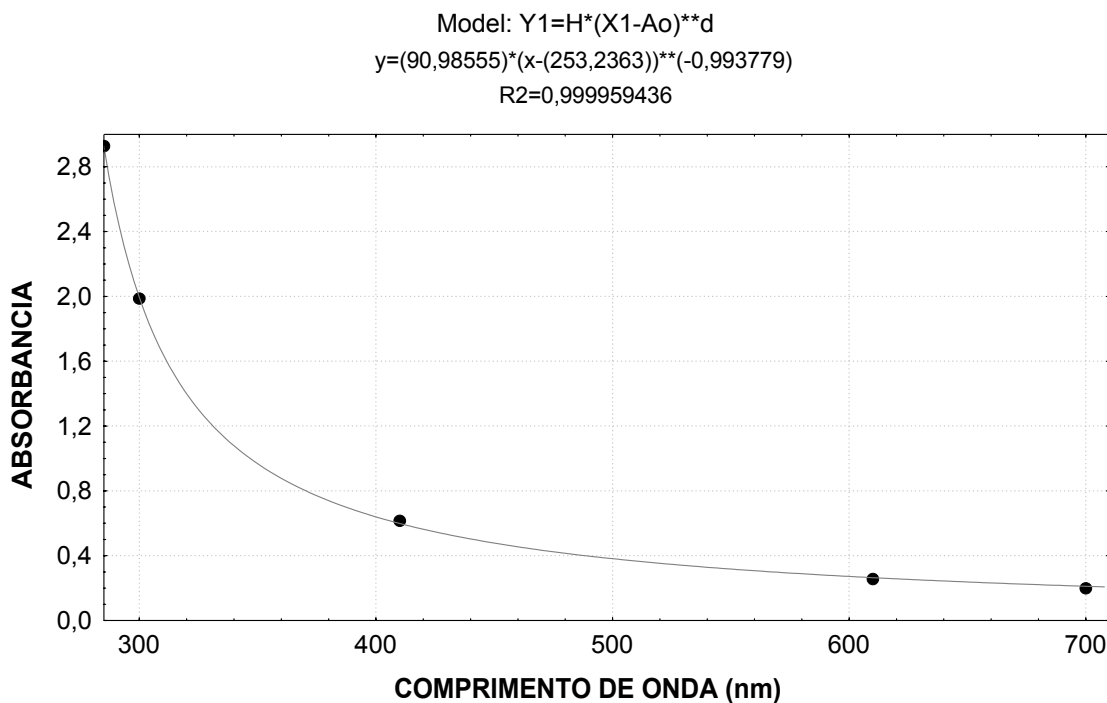


Figura 3.3. Ajuste da linha base para obtenção dos parâmetros H , λ_0 , d .

3.3.8. Determinação da atividade de água, a_w

A atividade de água da polpa de camu-camu foi determinada a 25°C utilizando-se o Aqualab CX2 (Decagon Device, Inc.) dotado de banho termostático para manter constante a temperatura da amostra.

3.3.9. Determinação de macro e micro-nutrientes

Os macro e micro-nutrientes presentes na polpa de camu-camu foram determinados por espectrometria de massa (MS). O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Massas com Plasma Acoplado, com sistema de colisão e reação, octopolo, ICP-MS, marca Agilent Technologies, modelo 7500ce, proveniente do Japão. As análises foram feitas no Laboratório de Análise e Referência em Amostras Ambientais e Fertilizantes – Centro de Energia Nuclear na Agricultura - LARAFER (CENA/USP) em Piracicaba/SP.

Para análises de elementos minerais, amostras de polpa de camu-camu *in natura* e camu-camu inativado foram desidratadas em liofilizador (Marca LIOBRAS L101) a -50°C e pressão de 27,2 polg. Hg. As amostras obtidas foram acondicionadas em frascos de vidro fechados hermeticamente, protegidos com papel alumínio e transportadas até o laboratório, em Piracicaba. Alíquotas foram tomadas para serem digeridas em sistema fechado de microondas (TC plus da Milestone, Itália), com rotor de 12 segmentos. Foram utilizados tubos fechados de TFM (Teflon®), para uma pressão máxima de 35 bar e temperatura máxima de 260°C. Cada amostra recebeu ácido nítrico ultrapuro. Usaram-se soluções multi-elementares (tune, padrões de calibração, padrões de verificação de calibração e padrões internos, com certificados de análises, Agilent), água (sistema de ultrapurificação Milli-Q Gradiente A10, Brasil), ácidos (dupla sub-destilação, Marca Duopur, da Milestone, Itália) purificados em ultrapurificador (sub boiling) e gases de grau analítico ICP-MS, de alta pureza (argônio com 99,999% de pureza e, para reação e colisão, hidrogênio e hélio, com 99,9999%). O método foi estabelecido conforme esquema na Figura 3.4, nas condições normais utilizados no

LARAFERT. O ICP-MS foi calibrado com tune para condições robusta (ABREU-JUNIOR *et al.*, 2006).

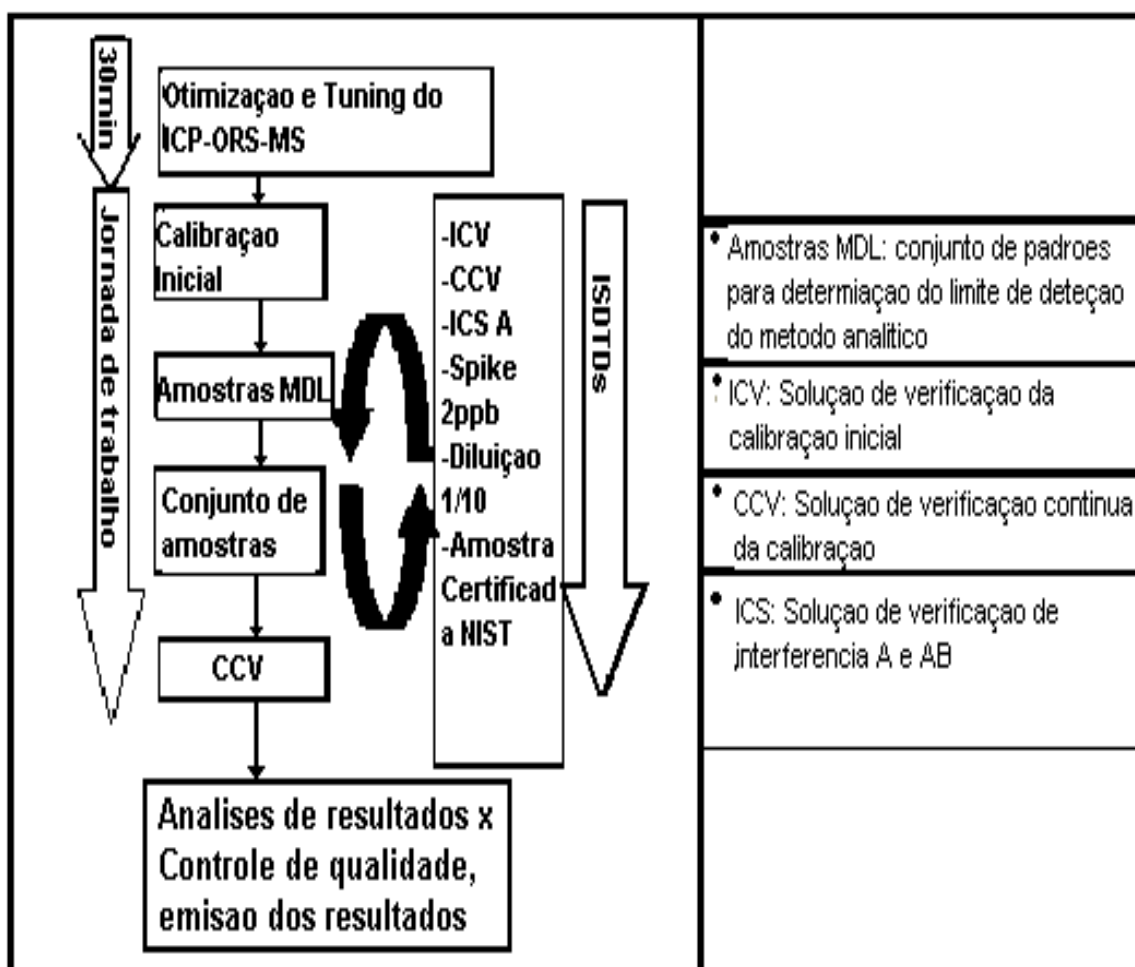


Figura 3.4. Esquema de operação e fluxo de amostras durante o procedimento analítico estabelecido para a determinação de elementos no ICP-ORS-MS (ABREU-JUNIOR *et al.*, 2006)

Foram estabelecidas curvas de calibração de 10, 100, 1000, 10.000 e 20.000 $\mu\text{g/L}$ para a determinação de Ca, Fe, Mg e K, de 0,1; 0,5; 1,0; 100 e 200 $\mu\text{g/L}$ para a determinação de As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn; e de 0,05; 0,1, e 2,0 $\mu\text{g/L}$ para o Hg. As amostras foram processadas de duas formas:

1) 0,25 g de amostra + 7 mL HNO₃ + 3 mL de HCl foram colocadas no tubo de digestão do microondas e a digestão realizada em sistema fechado à 180°C por 10 minutos. Para o resfriamento, a polpa digerida foi transferida para um tubo tipo Falcon de 50 mL e o volume completado para 25 mL, com água MilliQ. A amostra foi acondicionada em geladeira até a realização da análise (aprox. 12 horas). Para as análises, a amostra foi levada até temperatura ambiente, e colocada no tubo do auto-amostrador (6 mL), sem diluição, e lida diretamente no ICP-MS.

2) 0,5 g de amostra foram processados da mesma forma como descrito acima, porém o volume no tubo tipo Falcon foi completado até 50 mL. Uma diluição com 2 mL do digerido + 3 mL de água MilliQ foi feita antes dos análises.

Estabeleceu-se um método, com critérios analíticos e de controle de qualidade, para a determinação de macro e micro-nutrientes Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V e Zn, em amostras da fruta de camu-camu, por ICP-ORS-MS, com base em métodos oficiais da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), especialmente no método 6020A (ABREU-JUNIOR *et al.*, 2006).

3.3.10. Determinação de parâmetros reológicos da polpa de camu-camu

As medidas reológicas da polpa foram realizadas utilizando um reômetro rotacional Brookfield modelo 2 (Brookfield Engineering Laboratories, E.U.A), dotado de cilindros concêntricos com diâmetro externo de 13,08 mm. Utilizou-se o Spindle SC4-16 de diâmetro de 6,99 mm e com 20,70 mm de altura (SC4-8R). Esse sistema era encaixado em um tubo encamisado, por onde circula água proveniente do banho termostático, para o controle da temperatura da amostra. O reômetro dispõe de um sistema automático de aquisição de dados para o controle

de sua operação, registrando a cada 30 segundos os dados de temperatura, viscosidade aparente, tensão de cisalhamento, torque, assim como a taxa de deformação. Os ensaios foram feitos em triplicata, utilizando-se para cada repetição uma nova amostra.

A polpa congelada, armazenada em sacos plásticos a -20°C foi levada até temperatura ambiente e agitada para homogeneização antes da abertura da embalagem. Uma amostra de aproximadamente 5 mL era então transferida para o recipiente de medida

As velocidades rotacionais do cilindro interno se mantinham na faixa de 10 a 200 rpm. Para cada velocidade rotacional o equipamento media o torque correspondente.

As medidas reológicas foram determinadas nas temperaturas de 5, 10, 15, 20, 30 e 40°C , para as polpas *in natura* e inativada, e para as polpas aditivadas.

Os valores experimentais de tensão de cisalhamento e da taxa de deformação foram ajustados pelos modelos reológicos de Oswald-de-Waele (Lei da Potência), Casson, Mizrahi-Berk e Herschel-Bulkley (SILVA, 2000).

3.3.11. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A Temperatura de Transição Vítrea das polpas *in natura* e inativada com crioprotetores, foi determinada por calorimetria diferencial de varredura, utilizando-se um DSC TA2010 controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, Newcastle, USA). As amostras foram pesadas (aproximadamente 10 mg) em balança analítica com resolução ± 0.01 mg (OHAUS Analytical Plus), e acondicionadas em cápsulas de alumínio TA fechadas hermeticamente e aquecidas entre -120 e 100°C , a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte (45 mL/min de N_2). Foi utilizada uma cápsula vazia como referência. Nitrogênio líquido foi utilizado para o resfriamento das amostras.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos FZEA/USP (Pirassununga/SP). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.3.12. Medida da depressão do ponto de congelamento

O equipamento utilizado para a medida da depressão do ponto de congelamento é similar ao descrito por Chen e Chen (1996) e um diagrama esquemático está mostrado na Figura 3.5. O recipiente de congelamento é um frasco Dewar contendo nitrogênio líquido, com a boca protegida por meio de um tarugo de poliestireno contendo um orifício central no qual repousava um cone de alumínio invertido. Cada determinação é realizada colocando cerca de 10 g a polpa de camu-camu no cone resfriado pelos vapores de nitrogênio. A temperatura da amostra era registrada a cada segundo através de um termopar, colocado a 5 mm do fundo do cone e conectado a um registrador de temperatura (Modelo TT302, SMAR). As determinações foram realizadas no Instituto de Biociências, IBILCE, do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista, São José de Rio Preto, SP.

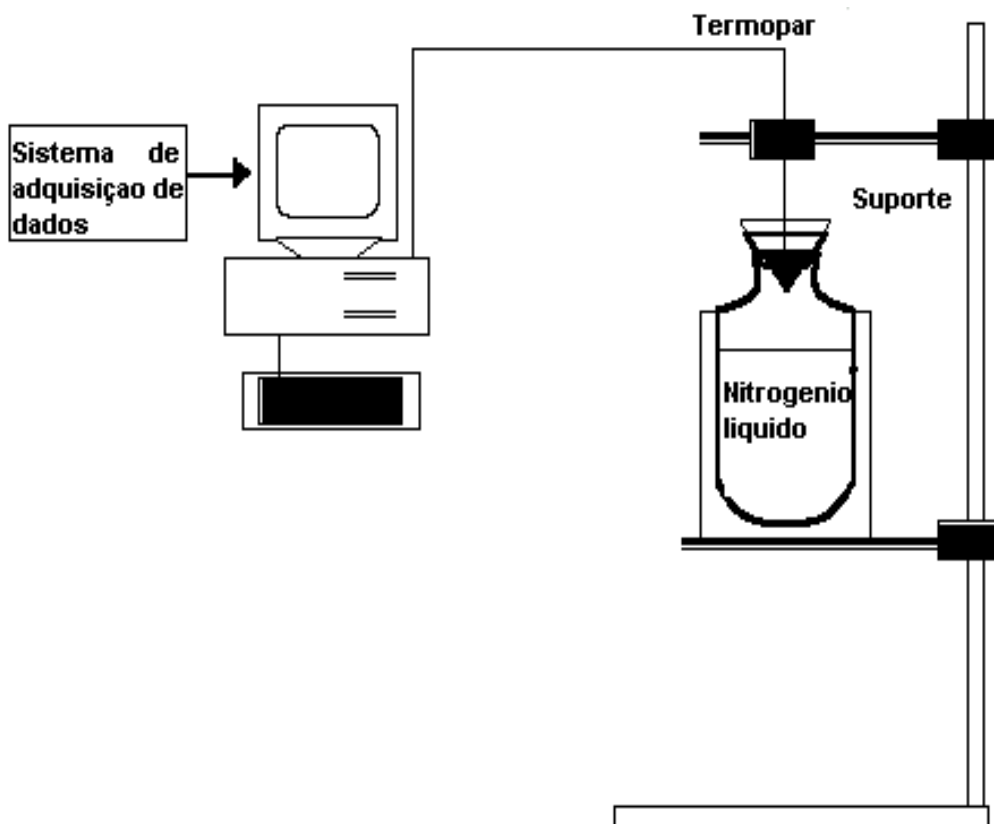


Figura 3.5. Diagrama esquemático do aparelho para a medida da depressão do ponto de congelamento.

3.3.13. Determinação da condutividade térmica.

A condutividade térmica foi medida pela técnica em regime permanente usando um sistema de cilindros coaxiais, tal como é mostrado na Figura 3.6. Este equipamento foi usado por Gabas *et al.* (2003), para medir a condutividade térmica de suco de laranja concentrado congelado.

Uma resistência elétrica colocada no cilindro interno fornece um fluxo de calor radial controlado por uma fonte de alimentação (Modelo MPS-3006D, Minipa, SP, Brasil), a qual permitia ajustar a corrente e estabilizá-la a 0,05%. Os cilindros têm 220 mm de comprimento e 20 mm (diâmetro externo do cilindro interno) e 42 mm (diâmetro interno do cilindro externo) com a amostra desaerada colocada no espaço anular. Somente 95% do volume disponível era preenchido com a amostra para permitir a sua expansão durante o congelamento e tarugos de nylon foram usados para isolar termicamente as faces planas do cilindro. As temperaturas

foram monitoradas com uma resolução de 0.6°C através de um HP data logger modelo 75.000-B, uma interface HP-IB usando um microcomputador para a aquisição de dados IBASIC (Figura 3.6). Termopares cobre-constatan encaixados na superfície dos cilindros interno e externo foram usados nessas determinações.

No regime permanente, a condução de calor dentro da célula é descrita pela Equação de Fourier em coordenadas cilíndricas, e sua integração conduz a Equação (3.4) (INCROPERA e DeWITT, 1990).

$$Q = \kappa 2\pi L \frac{T_1 - T_2}{\ln R_2 / R_1} \quad (3.4)$$

Da Equação (3.4) obtêm-se o valor da condutividade térmica, κ , sabendo o valor do calor gerado, Q , e medindo as temperaturas T_1 e T_2 nas posições R_1 (raio externo do cilindro interno) e R_2 (raio interno do cilindro externo).

Os valores obtidos foram correlacionados com a equação proposta por Succar e Hayakawa (1983) (Equação 2.5), sendo que a equação de Riedel (Equação 2.6) foi usada para estimar a condutividade térmica do produto não-congelado.

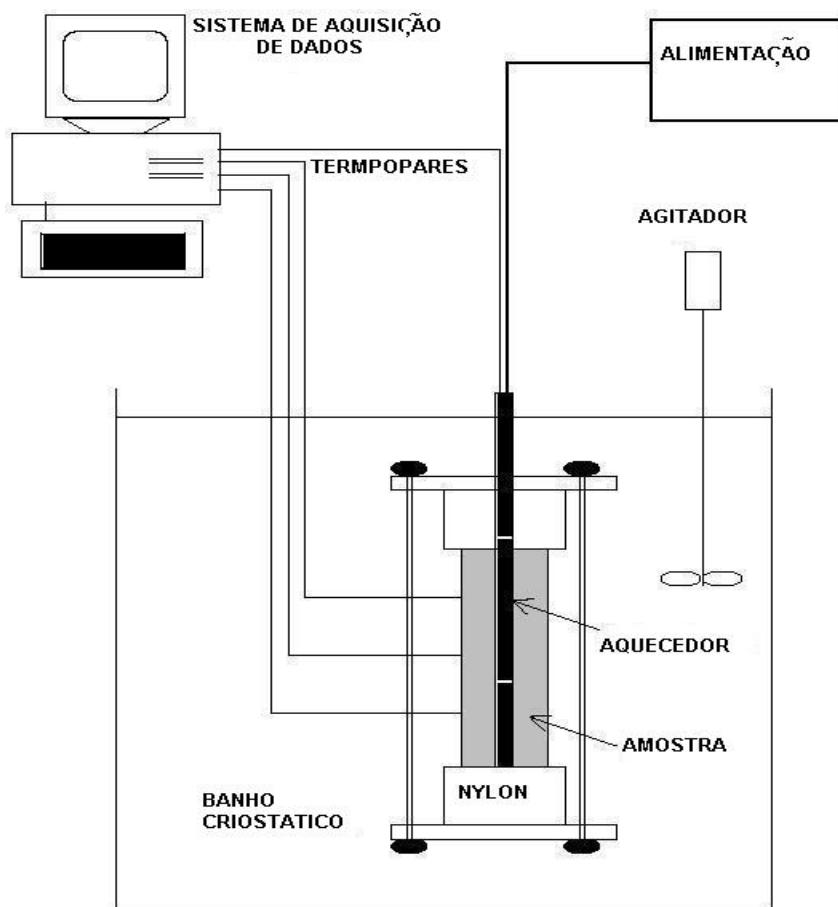


Figura 3.6. Diagrama esquemático do aparelho usado para a medida da condutividade térmica (Gabas *et al.*, 2003).

3.4 ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO

O efeito de pré-processamentos (polpa de frutas *in natura* ou com frutas que sofreram tratamento térmico) de várias intensidades e a influência de crioprotetores foi avaliado através do monitoramento de características físicas e químicas do produto mantido congelado a -10 e a -20°C , em câmara frigorificada do DTA/FEA (UNICAMP)

Em algumas situações, para intensificar a cinética de degradação e permitir comparações mais contundentes, as amostras eram mantidas a 5°C , em geladeira doméstica (Marca BRASTEMP 440).

O período de armazenamento desses ensaios variou, dependendo dos objetivos e a amostragem geralmente era realizada a cada 15 dias por um período de 6 meses. As amostras eram caracterizadas quanto ao conteúdo de umidade, ácido ascórbico, pH, sólidos solúveis totais (expressos em °Brix), acidez titulável total, cor, e teor de antocianinas.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados e discutidos a seguir, referem-se a pesquisas feitas com diversas safras (2003 a 2006) utilizando camu-camu cultivado em duas regiões distintas do Estado de São Paulo: no Vale da Ribeira (Iguape) e na Região de Mirandópolis. Em todos os lotes adquiridos, foi feita a avaliação do conteúdo de ácido ascórbico assim como °Brix, umidade, acidez e pH. Com a safra de 2003 foram feitas adequações da metodologia de determinação do ácido ascórbico e estudos do tratamento térmico visando sobretudo a conservação do ácido ascórbico e a cor refletida durante armazenamento frigorificado, assim como a variação de pH, °Brix e acidez. Esse estudo foi repetido com a safra 2004, tendo-se incluído além da polpa *in natura* e a tratada termicamente, polpa com crioprotetores e com crioestabilizadores. Em 2005 esse ensaio foi repetido mais uma vez, incluindo-se o monitoramento do conteúdo das antocianinas. Ainda com a safra do 2005, procedeu-se um estudo reológico da polpa com diferentes aditivos, assim como a determinação da transição vítrea no DSC. Com a safra 2006 repetiu-se o estudo reológico, efetuou-se a análise dos elementos minerais e a determinação de propriedades termofísicas da polpa com os diferentes aditivos.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAMU-CAMU

4.1.1. Tamanho dos frutos

Na Tabela 4.1, estão apresentados os valores relativos à faixa de tamanho dos frutos do camu-camu de algumas safras usadas nessa pesquisa. Os frutos menores foram desprezados na seleção inicial. Os valores encontrados de diâmetro são semelhantes aos encontrados por Villachica (1997) em frutos oriundos do Peru e por Maeda *et al.* (2006) com frutos provenientes do Pará.

Tabela 4.1. Faixa do tamanho dos frutos do camu-camu utilizados na pesquisa.

Região de Procedência	Safra	Faixa de diâmetro (mm)	Massa (g)
Iguape	2003	12,7 – 23,9	3,75 – 11,2
Iguape	2004	14,6 – 24,3	3,83 – 12,3
Mirandópolis	2006	17,8 – 34,1	5,86 – 21,7

4.1.2. Composição química

Na Tabela 4.2, são apresentados os resultados de uma caracterização química da polpa de camu-camu obtida por centrifuga doméstica. Ela corresponde a uma aquisição de 45 kg da safra de 2005 e os valores são típicos dos encontrados ao longo dessa pesquisa, não apenas para o ácido ascórbico, como para o conteúdo de sólidos solúveis, acidez e pH.

Tabela 4. 2. Composição típica da polpa de camu-camu (safra 2005)

Características	Resultados
Ácido ascórbico	2635,9±21,2*
Umidade	92,4**
Acidez	2,74%***
pH	2,72
°Brix	6,90
Relação oBrix/Acidez	2,52

*(mg de ácido ascórbico/100g de polpa)

** (g H₂O/ g produto) – Base úmida

*** (mg ácido cítrico/100g polpa)

Na Tabela 4.3 estão apresentados os teores de ácido ascórbico e de umidade encontrados ao longo das colheitas. A polpa corresponde ao produto obtido pelo procedimento padrão, isto é desintegração por centrífuga doméstica de camu-camu cortados ao meio e sem sementes. A casca é o resíduo da centrifugação, e a fruta inteira corresponde ao produto obtido da desintegração de todo o fruto, incluindo as sementes e casca. Observa-se que a concentração de ácido ascórbico na casca é maior do que na polpa. Esse fato também foi observado por Maeda *et al.* (2006). Esse resultado pode explicar as grandes diferenças de teores de ácido ascórbico encontrado na literatura, pois seu valor dependerá da forma como a polpa é produzida e ressalta a necessidade de otimizar o sistema de despulpamento. Os resíduos ainda ricos em ácido ascórbico poderão ser usados em ração animal. O teor de ácido ascórbico encontrado nas sementes provavelmente se deve a uma fina película que encobre as mesmas.

Tabela 4.3. Distribuição da concentração de ácido ascórbico em partes da fruta do camu-camu.

Safras	Procedência	Amostra	Umidade (gH ₂ O/100g)	Ácido ascórbico (mg AA/100g)
2003	Iguape	Polpa	92,4±0,09	2181,9±45,8 a
		Casca	83,5±1,99	3712,2±199,9b
		Fruta Inteira	84,6±1,11	2608,6±137,2
2004	Iguape	Polpa	94,3±0,05	2074,6±54,5 a
		Casca	88,8±0,05	2649,9±120,5a
		Semente	-----	816,7±17,9
		Fruta Inteira	85,2±1,32	-----
2005	Iguape	Polpa	93,55±0,11	2383,7±42,2b
		Casca	86,4±0,5	3773,5±67,8b
		Semente	63,6±0,46	810,3±36,6
		Fruta Inteira	88,6±0,26	-----
2006	Mirandópolis	Polpa	91,0±0,08	2435,2±15,6 b
		Casca	85,4±1,93	3972,9±65,7 b
		Semente	57,5±1,34	554,9±240,2
		Fruta Inteira	83,2±1,56	2038,9±43,9

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente ao nível de probabilidade de 5%.

A Tabela 4.4 confirma essa observação. Ela apresenta o conteúdo em ácido ascórbico na polpa dos frutos tratados termicamente obtida de quatro formas diferentes. A polpa pura foi retirada manualmente de frutas cortadas usando uma colher separado-se as sementes. A polpa centrifugada foi obtida pelo modo padrão, na centrífuga doméstica. Para a obtenção da polpa moída utilizou-se um moinho de facas doméstico e a polpa foi separada usando peneira. A polpa despulpada foi produzida na despulpadeira de escovas Marca Bertuzzi.

Tabela 4.4. Concentração de ácido ascórbico na polpa e no resíduo de camu-camu (*in natura*) após a extração com os três tipos de extratores utilizados.

Amostra	Extração	Ácido ascórbico *
Polpa	Polpa Pura	1031,2±57,8
	Centrifugada	2383,7±42,2
	Moída	2118,8±11,9
	Despulpada	1825,0±18,9
Resíduo	Centrifugada	3773,5±67,8
	Moída	2729,9±36,4
	Despulpada	2248,6±4,6

*mg de ácido ascórbico/100 g de polpa.

O conteúdo de ácido ascórbico presente nos frutos do camu-camu utilizados nessa pesquisa são semelhantes aos encontrados por Guija *et al.* (2005) e Silva (2004); superiores aos encontrados por Andrade (1991) e muito inferiores aos de Yuyama *et al.* (2003) que encontraram 3.571 a 6.112 mg/100 g polpa.

O valor de SST encontrado neste trabalho variou em torno de 6,70°Brix para polpa sem tratamento térmico, e com a polpa pré-tratada a variação foi em torno de 6,40°Brix. Estes valores são semelhantes aos 6,2°Brix encontrados por Maeda *et al.* (2006) e por Zapatta e Dufour (1993). Maeda e Andrade (2003), Dib Taxi *et al.* (2003), por outro lado, encontraram um valor de 5,5 para frutos de camu-camu provenientes do Pará.

Os valores de pH encontrados nesta pesquisa são idênticos aos resultados encontrados por autores que pesquisaram a fruta do camu-camu e semelhantes ao pH de outras frutas como: polpa de acerola (3,46) (LOPES *et al.*, 2005), suco de abacaxi (3,7) (REINHARDT *et al.*, 2004), e laranjas (3,8) (TRIBESS, 2003).

4.1.3. Composição em elementos minerais

Os elementos minerais essenciais são comumente divididos entre macroelementos (cálcio, fósforo, potássio, sódio, cloro, magnésio, enxofre) e microelementos (ferro, cobre, cobalto, manganês, zinco, iodo, flúor, molibdênio, selênio, cromo, silício). A importância de sua inclusão na dieta tem sido amplamente pesquisada em alimentos como carnes, frutas e vegetais.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores experimentais da concentração dos macros e micronutrientes essenciais presentes na polpa de camu-camu com e sem tratamento térmico. Observa-se que os valores encontrados para a concentração de minerais na polpa pré-tratada e não tratada são muito próximos entre si. As pequenas diferenças estão distribuídas aleatoriamente, sem se concentrar mais em uma das formas da polpa, indicando que esses minerais não são extraídos preferencialmente pela água, na inativação enzimática.

Verifica-se pelos valores da Tabela 4.5, que o camu-camu é uma considerável fonte de cálcio (5,26 mg/100 g de polpa). Este valor é muito semelhante aos obtidos por Yuyama *et al.* (2003), e superiores aos valores de

Justi *et al.* (2000) trabalhando com camu-camu cultivado na região de Morretes (Paraná). A acerola, entretanto, tem um teor de cálcio, superior ao do camu-camu (13,2 mg/100 g) (LOPES *et al.*, 2005), assim como a jabuticaba (11,1 mg/100 g de polpa) (OLIVEIRA *et al.*, 2003). O cálcio é um dos elementos mais limitantes nas dietas de pré-escolares e adultos, havendo a necessidade de diversificação de fontes alimentícias e o camu-camu usado na fortificação de sucos e bolos poderia elevar seu teor.

A polpa de camu-camu mostra-se também uma boa fonte de potássio e os valores encontrados são semelhantes aos obtidos por Yuyama *et al.* (2003) e por Justi *et al.* (2000) para camu-camu de outras regiões, e superiores à polpa de acerola, que se situa em 28 mg /100 g de polpa (LOPES *et al.*, 2005).

O teor de sódio encontrado na polpa do camu-camu deste trabalho foi inferior ao encontrado por Zapatta e Dufour (1993), Yuyama *et al.* (2003) e Justi *et al.* (2000). A acerola apresenta um teor de 7,1 mg/100 g. Na jabuticaba este mineral não foi detectado (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Tabela 4.5. Elementos minerais presentes na polpa de camu-camu *in natura* e polpa tratada termicamente (mg/100 g polpa).

Elementos	Polpa sem tratamento térmico	Polpa Inativada
Be ⁹	2,5x10-6	2,96x10-6
B ¹¹	0,0623	0,0606
Na ²³	0,0666	0,1359
Mg ²⁴	4,9157	5,0711
Al ²⁷	0,0335	0,0275
P ³¹	7,5129	7,4341
S ³⁴	9,0167	8,8684
K ³⁹	111,90	116,39
Ca ⁴³	5,2633	5,7293
V ⁵¹	0,0006	0,0004
Cr ⁵²	0,0021	0,0013
Mn ⁵⁵	0,3170	0,3515
Fe ⁵⁶	0,0748	0,0971
Co ⁵⁹	0,0011	0,0009
Ni ⁶⁰	0,0060	0,0059
Cu ⁶³	0,0262	0,0266
Zn ⁶⁶	0,0868	0,078
As ⁷⁵	0,0001	0,0001
Se ⁷⁸	2,51x10-5	3,14x10-5
Mo ⁹⁵	0,0003	0,0003
Ag ¹⁰⁷	2,4x10-5	2,4x10-5
Cd ¹¹¹	1,96x10-5	4,6x10-5
Sb ¹²¹	6,2x10-5	7,6x10-5
Ba ¹³⁷	0,0356	0,0394
Tl ²⁰⁵	7,6x10-5	6,54x10-5
Pb ²⁰⁸	0,0009	0,0042
Th ²³²	6,97x10-5	5,6x10-5
U ²³⁸	0,0002	0,0001

4.2. INATIVAÇÃO ENZIMÁTICA

Em princípio, a inativação enzimática do camu-camu visa, sobretudo, destruir o complexo enzimático existente no mesmo, capaz de atuar sobre o ácido ascórbico durante o posterior processamento e/ou armazenamento da fruta ou de seus subprodutos. Por ser um processo que envolve aquecimento, ele pode promover uma destruição parcial do ácido ascórbico, em um grau que vai depender da sua intensidade.

4.2.1. Efeito da intensidade do tratamento térmico

Para avaliar o possível efeito da exposição ao calor dos frutos sobre o conteúdo de ácido ascórbico, foram programados diversos ensaios com tempo e níveis de temperatura diferentes e os resultados estão apresentados na Tabela 4.6. Eles foram desenvolvidos com cerca de 5 kg de frutas, utilizando as instalações do LEPPBio. Após o tratamento, as frutas eram resfriadas por imersão por 1 minuto em água gelada e submetidas a despulpamento na centrífuga doméstica.

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 são inconclusivos quanto ao real efeito do tratamento térmico sobre a destruição do ácido ascórbico total na fruta, pois ele é mascarado pela ação positiva de enriquecimento da polpa por solutos extraídos da casca, durante o despulpamento. O material de controle, a polpa de camu-camu *in natura* também foi obtida por esmagamento em centrífuga doméstica, e apresenta um teor em ácido ascórbico de 1779,7 mg/100 g de polpa.

Outro aspecto importante da inativação enzimática é a intensificação da coloração da polpa final obtida. Observou-se que sem tratamento térmico (*in natura*) a coloração da polpa era visivelmente menos avermelhada, do que a polpa inativada. Rossi *et al.* (2003) constataram que o branqueamento aumentou significativamente o teor de antocianinas e outros compostos fenólicos na polpa de blueberries, intensificando assim a coloração do suco processado.

Tabela 4.6. Efeitos do tratamento térmico da fruta do camu-camu a diferentes temperaturas. Polpa *in natura*: 1779,7 mg de ácido ascórbico/100 g de polpa.

Temperatura (°C)	Tempo de Imersão	Concentração de ácido ascórbico
70±1	1min	1976,7
	2min	1976,8
80±1	1min	2015,4
	2min	2033,8
	3min	1972,3
98±1	1min	2247,2
	1,5min	2279,4
	2min	2307,2
	3min	2253,3

4.2.2. Efeito do resfriamento

Infelizmente, quanto mais severo o tratamento térmico do camu-camu, mais intensa era a coloração vermelha da água de descarte, indicando que as perdas de antocianinas limitam a possibilidade de incrementar o processo de inativação por mais tempo.

Observou-se que algumas das frutas, quando processadas a 98°C, apresentavam rachaduras em sua casca, sem uma visível perda de endocarpo. Essas rachaduras se intensificaram quando os frutos foram colocados no banho

de água gelada, havendo inclusive, suspeita de perda de material do endocarpo e embebição da polpa com água. A água também adquire uma coloração vermelha.

Foram feitos ensaios nos quais se aumentou consideravelmente o tempo de permanência nesse banho, utilizando o mesmo lote de frutas maduras da inativação enzimática a 98°C por 2 minutos. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7. Observa-se um decréscimo significativo no conteúdo de ácido ascórbico na polpa, indicando que também são necessários cuidados especiais com essa etapa, devido à lixiviação da vitamina pela água de resfriamento.

Tabela 4.7. Concentração de ácido ascórbico (mg/g polpa) na polpa de frutos após tratamento térmico e diferentes tempos de imersão em banho de gelo.

Frutos maduros	Tempos de imersão	Teor de ácido ascórbico
Padrão	1 min	2247,2
Polpa	5 min	2039,7 ± 24,4a
	10 min	1919,5 ± 7,19b
	15 min	1858,3 ± 12,5c

Médias de três determinações ±desvio padrão.

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente ao nível de probabilidade de 5%.

Esses resultados sugerem a necessidade de pesquisar alternativas para o preparo da polpa. A inativação com vapor saturado e o uso de ar frio para o resfriamento e a introdução de uma etapa de pré-moagem do material antes do despulpamento são alternativas que precisam ser avaliadas.

4.2.3. Histórico de temperatura no centro da fruta

A fim de se ter um indicativo da velocidade de penetração de calor na fruta, alguns ensaios foram organizados conforme descritos no Item 3.2.2. Infelizmente a grande turbulência existente no interior do recipiente com água em ebulição, promovia o desprendimento do termopar colocado na fruta, e impedia determinações precisas no centro da fruta.

Foi então utilizado um banho termostático com um limite máximo de temperatura de 86°C. As curvas de aquecimento no quais o banho é mantido a 70, 80, 81 e 86°C, obtidas com frutas de tamanho representativos, estão lançadas na Figura 4.1. O formato da curva é sigmoidal, característico de aquecimento nos quais a resistência interna à transferência de calor controla o processo. O tempo para a frente de temperatura começar a influir na posição central pode chegar a 30 segundos conforme indica a Figura 4.1.

O resultado geral mais surpreendente é o fato que, em todos os casos, são necessários no mínimo 7 minutos para que a temperatura do centro se aproxime em 1°C da temperatura do banho, e que com 2 minutos a temperatura subiu apenas cerca da metade da possível variação de temperatura.

Pode-se concluir, portanto, que mesmo considerando uma convecção de calor mais eficiente quando se usa água em ebulição a inativação a 98°C por 2 minutos, escolhido como tratamento padrão no Item 4.2.1 representa um compromisso adequado entre a necessidade do amolecimento dos tecidos da casca obtido a altas temperaturas e um tratamento térmico mais brando no mesocarpo.

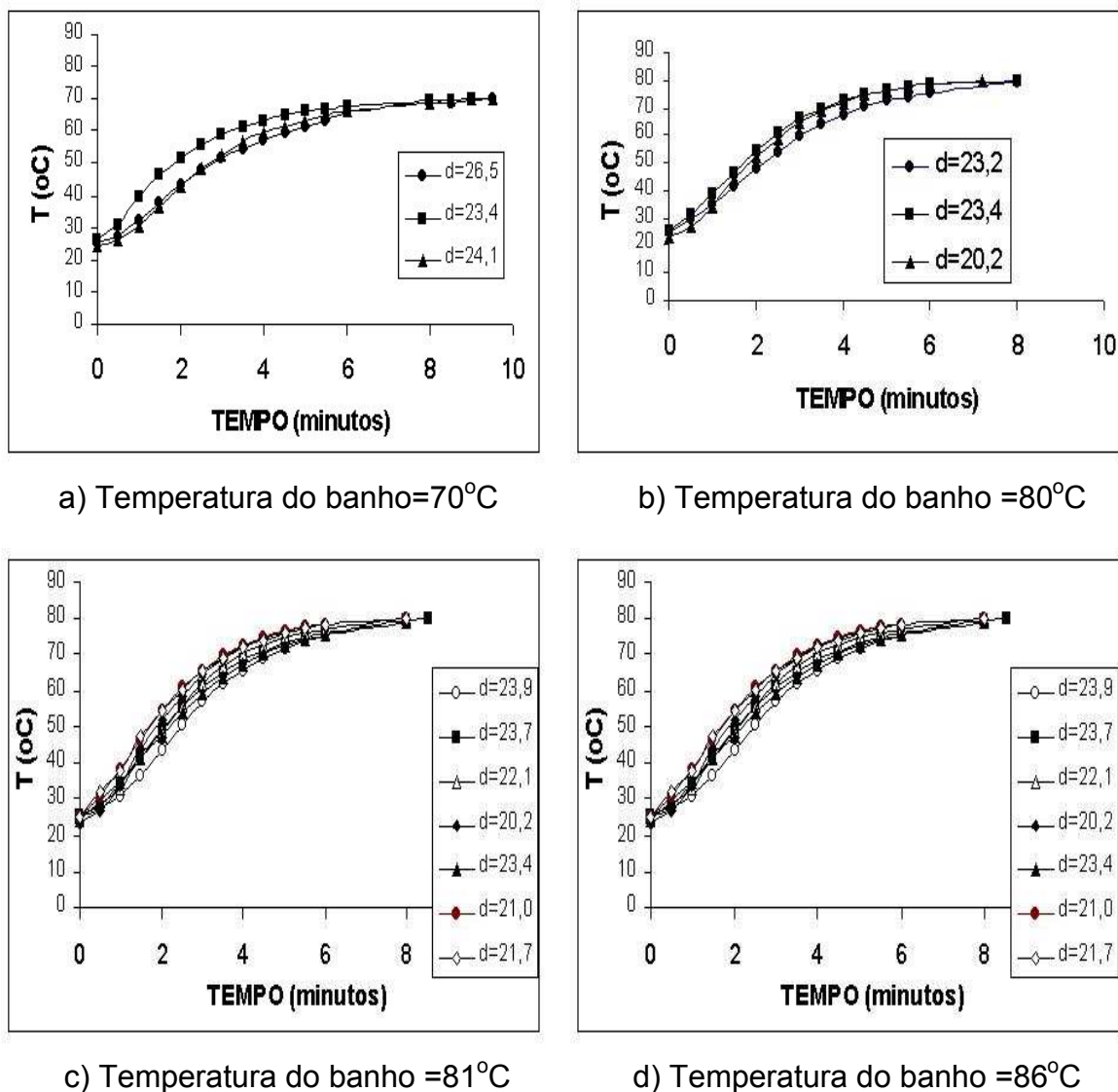


Figura 4.1. Valores experimentais da temperatura no centro da fruta do camu-camu durante aquecimento em banho termostático.

As curvas de abaixamento de temperatura obtidas com alguns dos frutos durante os ensaios de resfriamento estão apresentados na Figura 4.2. Observa-se que, devido á baixa temperatura do banho, com 2 minutos de tratamento, a temperatura média da fruta atinge um nível adequado.

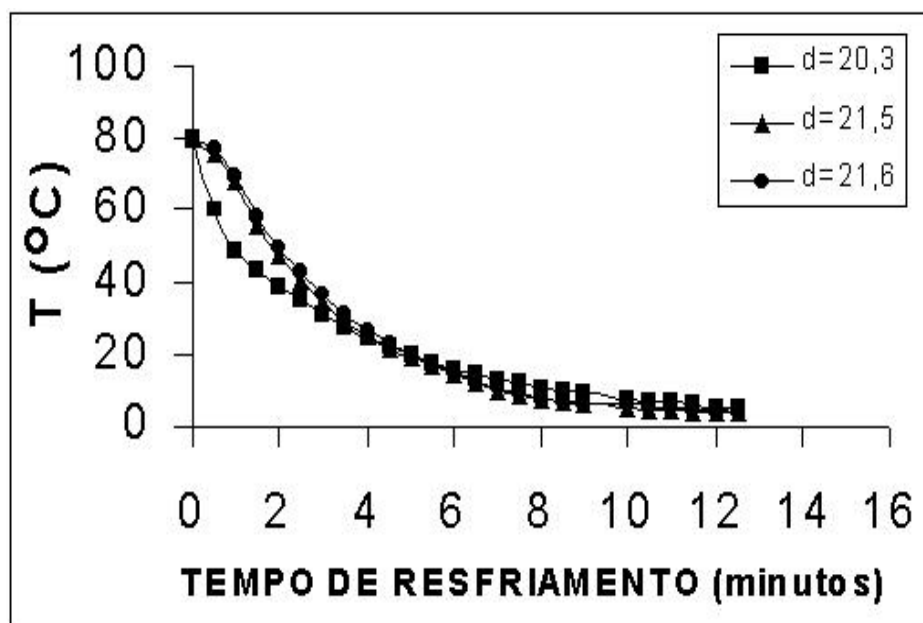


Figura 4.2. Valores experimentais da temperatura do centro da fruta durante o resfriamento em banho termostático. Temperatura do banho = 1,6°C.

4.3. CARATERIZAÇÃO FÍSICA DA POLPA

4.3.1. Composição da polpa aditivada

A adição dos crioprotetores e de crioestabilizantes foi realizada na polpa tratada termicamente e os valores, obtidos na sua caracterização química estão apresentados na Tabela 4.8.

Observa-se pela Tabela 4.8, que os aditivos promovem, além do correspondente aumento do teor de sólidos solúveis totais e diminuição do conteúdo de umidade, uma diminuição na atividade de água, acidez titulável e na concentração do ácido ascórbico e uma elevação do pH. Os valores apresentados são a média de três repetições experimentais. O efeito do crioprotetor (sacarose) na diminuição da atividade de água foi mais intenso do que a dos crioestabilizantes. Isso é justificado pela maior massa adicionada e também pelo maior efeito coligativo do açúcar devido a sua menor massa molecular.

Tabela 4.8. Características físicas e químicas da polpa de camu-camu e da polpa aditivada com crioestabilizadores e crioprotetores.

Produtos	a_w	$\omega_a \times 100$ gH ₂ O/100g	SST (°Brix)	pH	Acidez titulável total *	Ácido ascórbico **
Polpa <i>in natura</i>	0,998	91,26±0,04	6,63±0,05	2,74±0,01	3,61±0,02	1929±35,6
Polpa tratada	0,997	91,69±0,07	6,93±0,05	2,66±0,02	3,45±0,02	2192±9,06
15% GA	0,997	81,17±0,29	18,73± 0,01	3,10±0,00	3,29±0,08	1940±25,0
25% SAC	0,982	74,00±0,01	25,70±0,08	2,76±0,05	3,18±0,09	853±9,2
20%MD 1910	0,994	76,91±0,06	22,20±0,00	2,83±0,01	3,36±0,03	873±47,5

Média±desvio padrão de três repetições experimentais,

* g ácido cítrico/ g de polpa

**mg de ácido ascórbico/100 g de polpa.

A variação da umidade refletiu o fato dos aditivos terem diferentes conteúdos de água; 12,7 gH₂O/100 g goma arábica, 8,1 gH₂O/100 g de maltodextrina e 0,1 gH₂O/100 g de açúcar.

4.3.2. Transição vítrea

Na Figura 4.3 estão apresentados termogramas representativos obtidos no DSC, para a polpa de camu-camu *in natura*, polpa tratada e polpas aditivadas (Termogramas complementares estão no Anexo A). A avaliação do desvio da linha de base correspondente a transição vítrea é prejudicada pelo pico endotérmico bem pronunciado do calor latente de fusão de gelo, pois a energia correspondente é muito superior à da transição vítrea. A transição vítrea pode ser mais bem visualizada em escala ampliada, conforme o encarte apresentado na Figura 4.4. Todas as amostras apresentam uma transição vítrea típica, representada por um

desvio na linha de base antes da fusão de gelo. O formato dos termogramas obtidos para o camu-camu *in natura* e com aditivos é característico de sistemas com muita água, e podem ser observados em soluções diluídas de sacarose (ROOS e KAREL, 1991a) e polpas de frutas (SOBRAL *et al.*, 2001; TELIS e SOBRAL, 2002). De acordo com Goff e Sahagian (1996), essa transição vítrea em sistemas muito úmidos corresponde a T_g' .

Analisando as curvas, observa-se um declive referente à transição de segunda ordem na faixa de -60 a -50°C correspondente à T_g' . Neste estudo a temperatura T_g' dos produtos foi considerada como o ponto médio na curva desse declive. Alguns autores consideram o valor de T_g' como sendo o ponto médio na curva medida pelas extensões da linha de base antes e depois da transição.

Os valores das temperaturas de transição vítrea da polpa com e sem tratamento térmico e das polpas com aditivos estão mostrados na Tabela 4.9. Os valores de T_g' obtidos para as polpas puras são muito próximas entre si ($-58,1^{\circ}\text{C}$ para polpa *in natura*) e ($-58,4^{\circ}\text{C}$ para polpa inativada). Aditivos aumentam os valores de T_g' , mas a diferença é muito pequena.

Figura 4.3. Termogramas obtidos pelo DSC, das diferentes amostras.

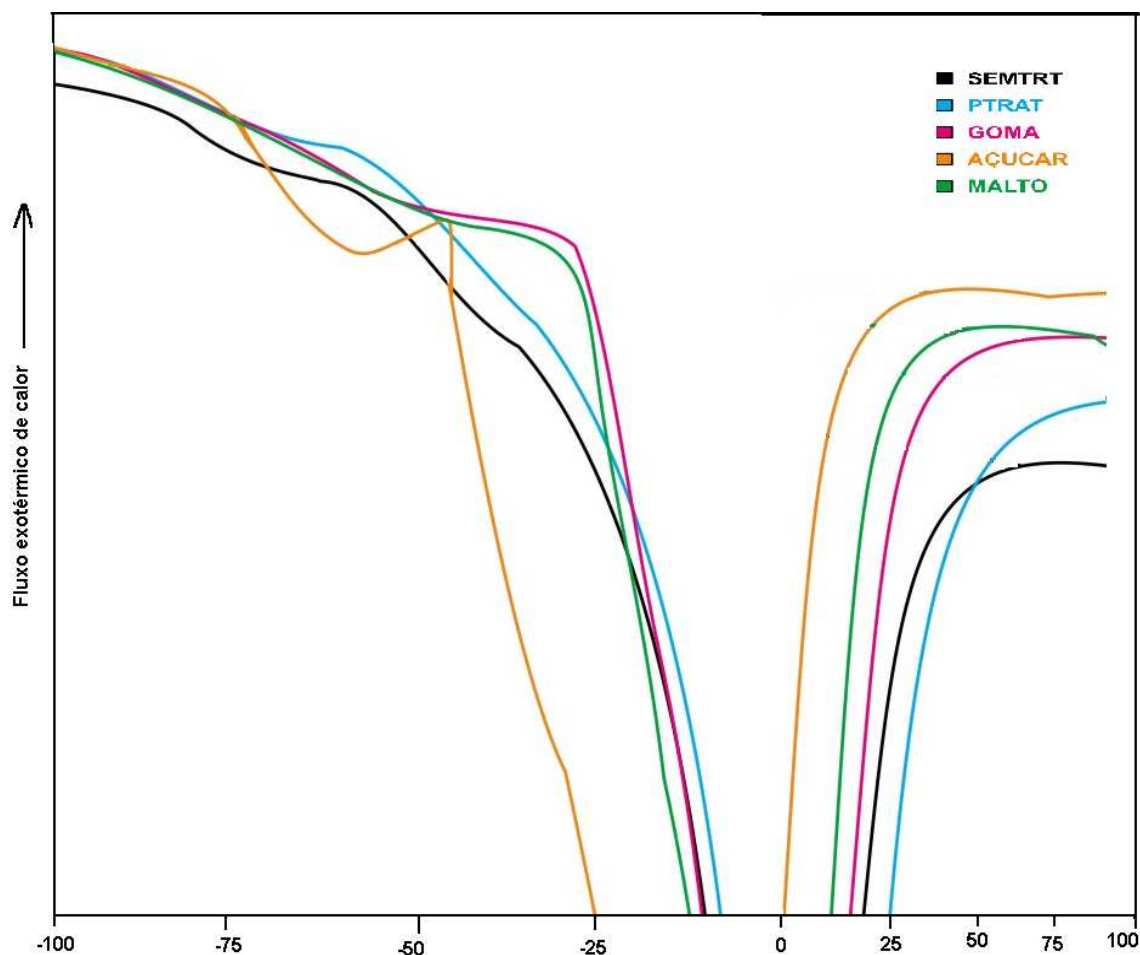
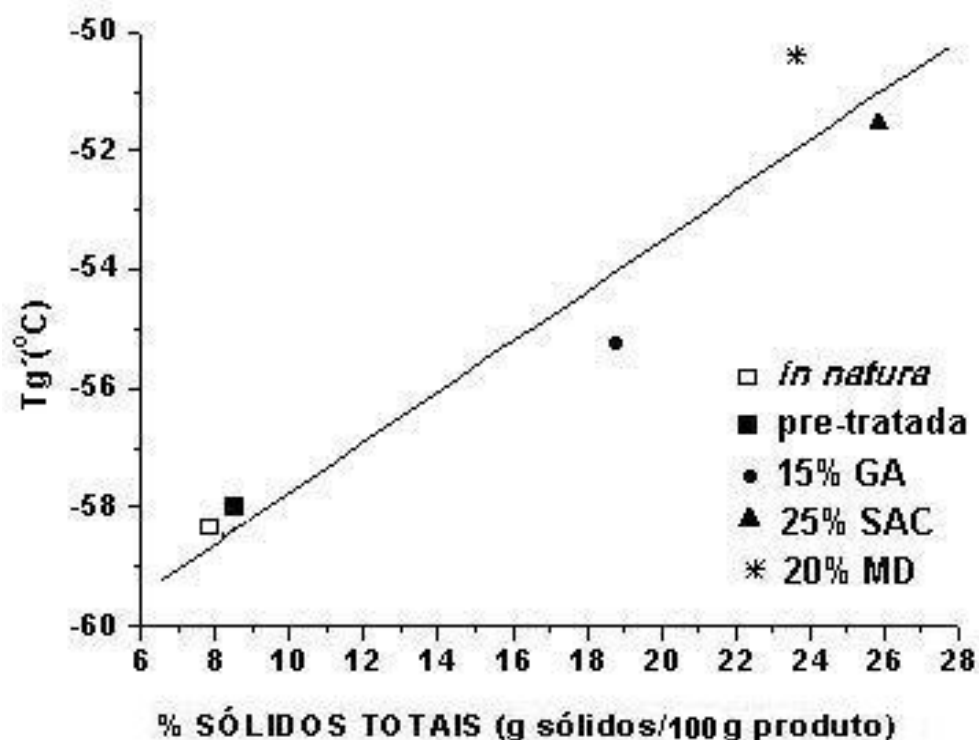


Figura 4.4. Termograma ampliado, das diferentes amostras de camu-camu.

A fim de padronizar o efeito dos sólidos na T_g , a Figura 4.5 apresenta os valores de T_g em função do conteúdo de sólidos totais em cada sistema. Por uma comparação com o ajuste linear, pode-se concluir que os sólidos da maltodextrina (ponto acima da reta) têm um efeito ligeiramente mais acentuado na elevação de T_g do que a goma arábica (ponto abaixo da reta) ou a sacarose.

Tabela 4.9. Valores de Tg' para polpas de camu-camu.

Produtos	Tg' (°C)
Polpa <i>in natura</i>	-58,1
Polpa tratada termicamente	-58,4
Polpa tratada + 15% goma arábica	-55,3
Polpa tratada + 25% sacarose	-51,6
Polpa tratada + 20% maltodextrina	-50,6

**Figura 4.5.** Temperatura de transição vítrea (Tg') em função da percentagem de sólidos totais para as diferentes amostras.

Segundo os conceitos de transição vítrea, a Tg' das formulações deveria ser em torno ou superior a -18°C , para se obter um produto estável, nas condições normais de um armazenamento comercial de alimentos congelados. O

afastamento dessa temperatura da transição vítrea, $T-T_g'$, mede o potencial de instabilidade, no armazenamento. O ganho com a adição de protetores, portanto é muito pequeno. No caso da maltodextrina, por exemplo, para um armazenamento a -18°C o ganho em estabilidade seria de 20%. Os valores de T_g' da Tabela 4.9 sugerem, portanto, que a adição de 20% de maltodextrina DE10 ou 25% de sacarose protegem os fatores de qualidade da polpa de camu-camu de uma forma ligeiramente superior à formulação com 15% de goma arábica.

4.3.3. Propriedades Termofísicas do Congelamento

A análise da termodinâmica de congelamento da polpa de camu-camu *in natura*, pré-tratada termicamente e para a polpa com diferentes aditivos foi realizada através dos resultados obtidos com o DSC, assim como através da célula usada para medir a depressão do ponto de congelamento.

Os termogramas obtidos pelo DSC já foram organizados nas Figuras 4.3 e 4.4 e a entalpia de congelamento foi determinada através da integração dos picos endotérmicos de fusão de gelo obtidos no DSC, calculada pelo software do programa.

A Temperatura de Início de Fusão, T_m , conceitualmente é de determinação mais difícil, pois conforme pode ser observado na Figura 4.3, não existe um ponto bem definido na curvatura descendente dos picos endotérmicos. O software do programa da TA Instruments determina T_m através da intersecção de duas retas, uma tangente à linha de base antes do pico de fusão, e outra, tangente ao final da curva descendente desse pico. Esse valor é aceito pela maioria dos pesquisadores como representativo de T_m , embora alguns prefiram chamá-lo de temperatura efetiva de fusão (ABLET *et al.*, 1992; GOFF *et al.*, 2003).

Os valores da Temperatura de Início de Congelamento, T_{ic} , são de determinação bem mais precisa, conforme pode ser observado pelas curvas de resfriamento apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.9. Elas foram obtidas com o sistema apresentado na Figura (3.5).

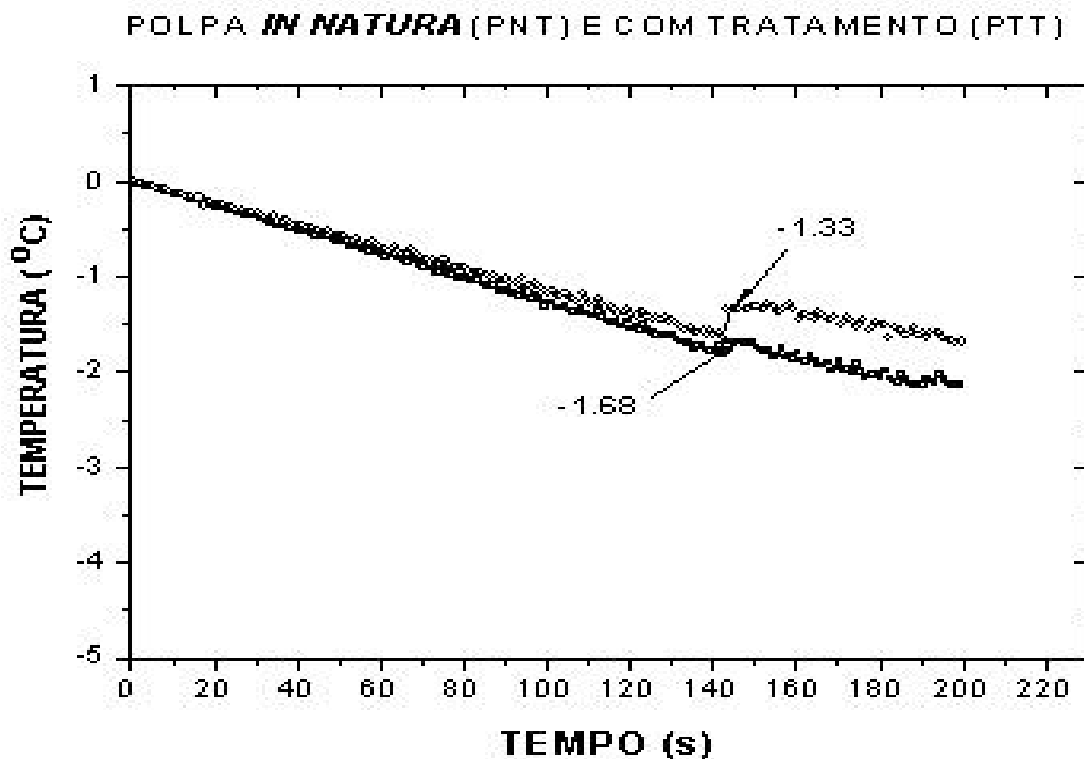


Figura 4. 6. Temperatura de Início de Congelamento da polpa de camu-camu *in natura* e tratada termicamente.

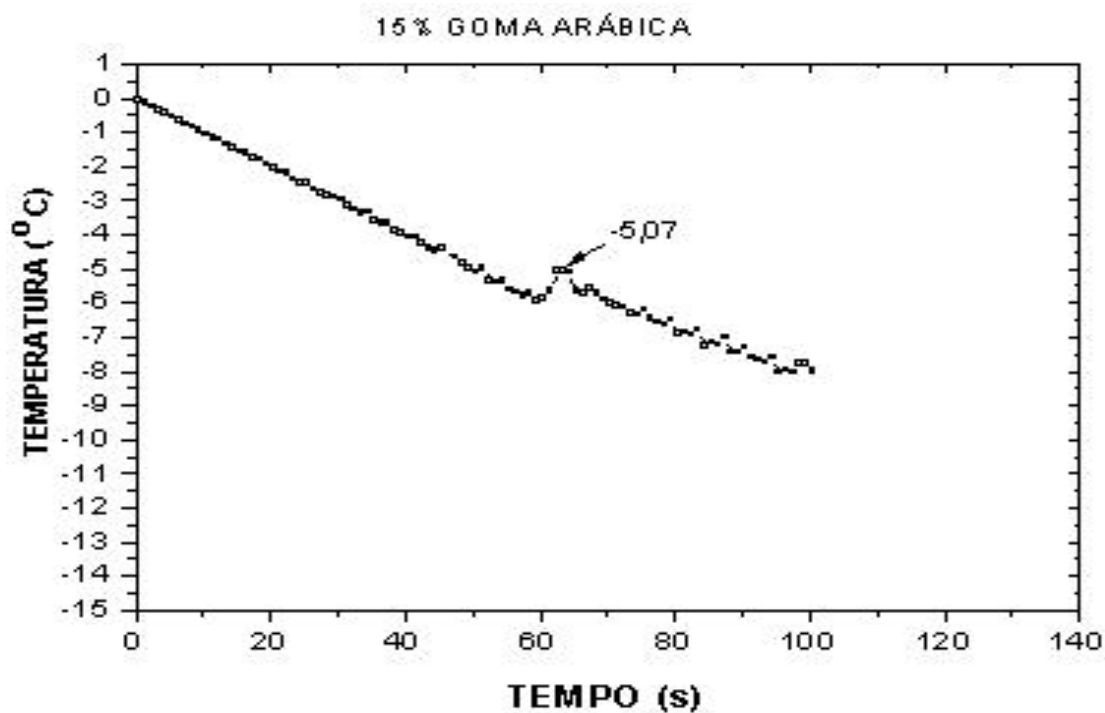


Figura 4.7. Temperatura de Início de Congelamento da polpa de camu-camu com tratamento térmico adicionada com 15% de goma arábica.

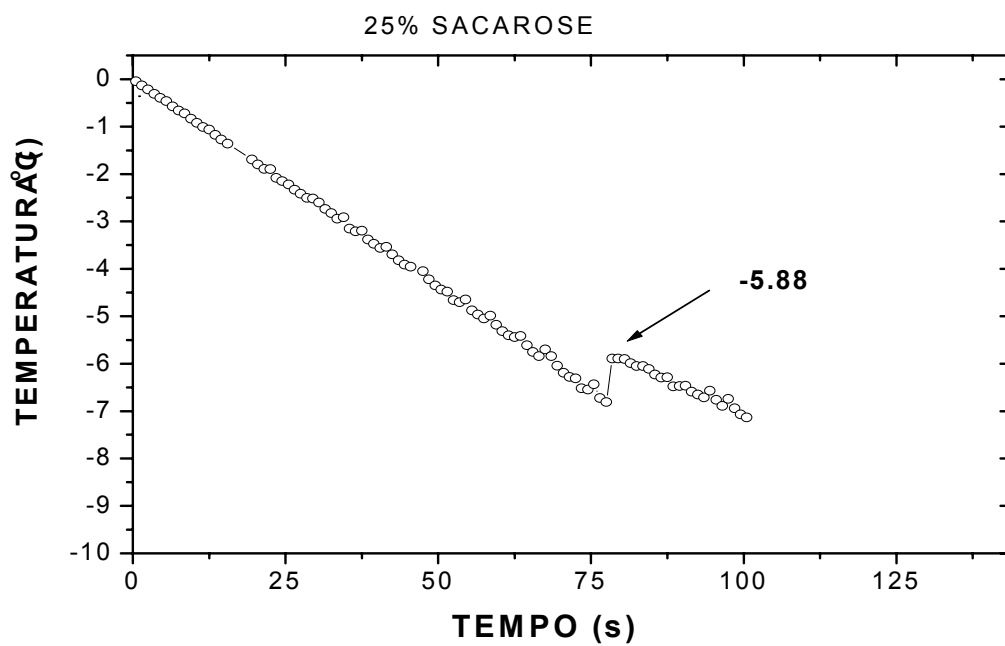


Figura 4.8. Temperatura de Início de Congelamento da polpa de camu-camu com tratamento térmico adicionada de 25% de sacarose.

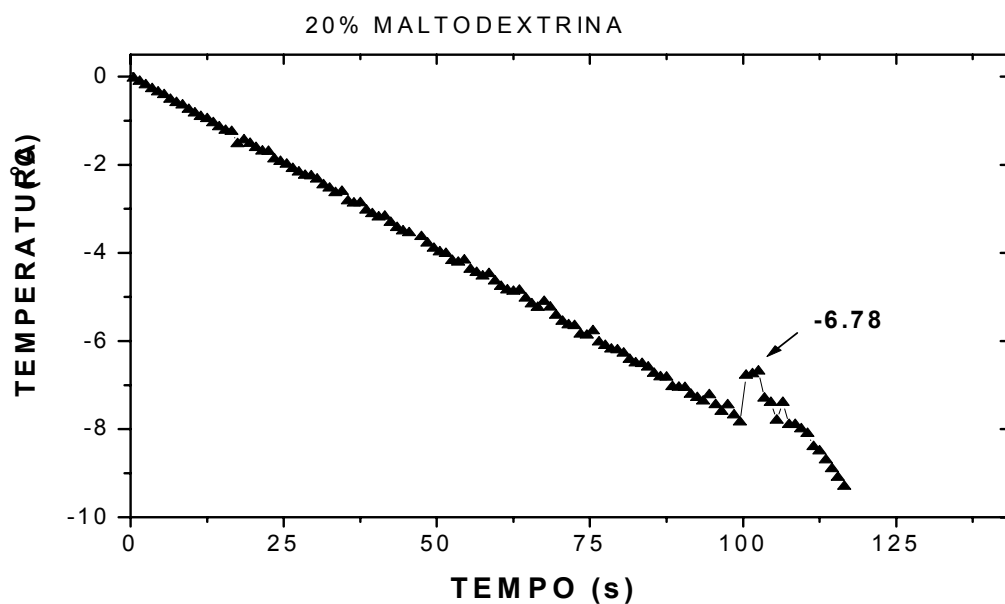


Figura 4.9. Temperatura de Início de Congelamento da polpa de camu-camu com tratamento térmico adicionado com 20% de maltodextrina.

A Tabela 4.10 apresenta valores da Temperatura de Início de Congelamento (Tic) e a Temperatura de Início de Fusão de Gelo (Tm), a Entalpia de Congelamento (ΔH_m) e valores da fração mássica de gelo ω_g' e da massa de água não congelável por massa de sólidos, b , dos produtos estudados, obtidos através da leitura dos termogramas.

Tabela 4.10. Valores de Tic, Tm, ΔH_m , ω_g' e b para a polpa de camu-camu com e sem aditivos.

Composição	Tic	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	ω_g'	b
Polpa <i>in natura</i>	-1,33±0,05°C	-3,63± 0,01	266,80	0,865	0,55
Polpa tratada	-1,68±0,07°C	-3,34±0,07	264,75	0,853	0,76
15% Goma Aráb	-5,07±0,10°C	- 3,69±0,17	224,70	0,806	0,03
25% Sacarose	-5,88±0,09°C	-7,36±0,18	186,10	0,725	0,06
20%Maltodextrina	-6,78±0,12°C	-4,21±0,11	214,10	0,637	0,57

ω_g' = fração mássica de água congelável (Eq. 2.1)

b : massa de água não-congelável/massa de sólidos.

Uma comparação entre os valores de Tic e Tm da Tabela 4.10 aponta algumas incongruências. Tic é a temperatura de equilíbrio entre as polpas e o primeiro cristal de gelo formado. Tm é a temperatura de equilíbrio entre o gelo e a solução maximamente concentrada que resultou da crioconcentração durante o congelamento. Portanto, Tm deveria ser inferior a Tic, o que não aconteceu com as polpas contendo goma arábica e contendo maltodextrina.

Devido às dificuldades no processamento com o DSC, e as diferentes metodologias para determinar T_m , a confiabilidade nos valores de T_{ic} é maior do que de T_m .

O parâmetro b na Tabela 4.10 foi calculado através da Equação 2.2. O calor latente de fusão de gelo foi obtido de Liley (2005), usando a temperatura média entre T_{ic} e T_m (para as polpas *in natura*, pré-tratada e polpa com sacarose e apenas a T_{ic} para as polpas aditivadas com goma arábica e com maltodextrina).

Os valores calculados de b para a polpa de camu-camu, e polpa contendo maltodextrina estão mais altos do que valores reportados na literatura. O produto contendo sacarose e goma arábica, por outro lado apresentam valores de b muito baixo. Esses desvios podem ser devido a precisão na determinação da entalpia e de T_m , que se reflete no cálculo de b .

4.3.3.1. Condutividade térmica da polpa de camu-camu

A condutividade térmica determinada a diferentes temperaturas da polpa de camu-camu *in natura*, tratada termicamente e com os diferentes aditivos está apresentada na Tabela 4.11.

A mesma tabela apresenta a fração de gelo formada, isto é, a massa de gelo em relação a massa total da polpa. O conteúdo de gelo, ω_g' , foi calculado pela equação de Schwartzberg (Eq. 2.4) utilizando valores de b e T_{ic} apresentados na Tabela 4.10.

Observa-se que a condutividade térmica do produto congelado em temperaturas próximas a T_{ic} é baixa, em torno de 0,45 W/mK. A medida que aumenta a formação de gelo, os valores de k aumentam devido à influência da alta condutividade de gelo que, a -25°C , é 2,45 W/mK.

Tabela 4.11. Condutividade térmica (k (W/mK)) para as diferentes amostras de camu-camu abaixo do ponto de congelamento e fração de gelo (ω_g).

Temperatura (°C)	-7,2		-11,8		-16,4		-20,3		-24,5	
Amostras	k	ω_g	k	ω_g	k	ω_g	k	ω_g	k	ω_g
PNT	1,42	0,705	1,56	0,768	1,62	0,795	1,65	0,808	1,66	0,818
PTT	1,41	0,655	1,60	0,732	1,65	0,766	1,65	0,783	1,69	0,795
15% GA	0,68	0,239	1,11	0,459	1,30	0,557	1,39	0,605	1,46	0,639
25% SAC	0,43	0,133	0,88	0,363	1,11	0,465	1,26	0,515	1,35	0,551
20% MD	0,50	0,037	1,04	0,271	1,22	0,374	1,32	0,424	1,40	0,461

ω_g calculada pela Equação (2.4)

Essa tendência pode ser melhor constatada na Figura 4.10, que correlaciona k com a fração de gelo existente a cada temperatura.

Esse comportamento já foi encontrado e analisado por Schwartzberg (1981). A Equação (2.5) foi usada para correlacionar a variação de k com a temperatura e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.11 a 4.15. O valor da condutividade do produto não-congelado para cada caso foi calculado usando a Equação de Riedel (Equação 2.6). Observa-se que se obteve um ajuste muito bom, sobretudo para o produto aditivado.

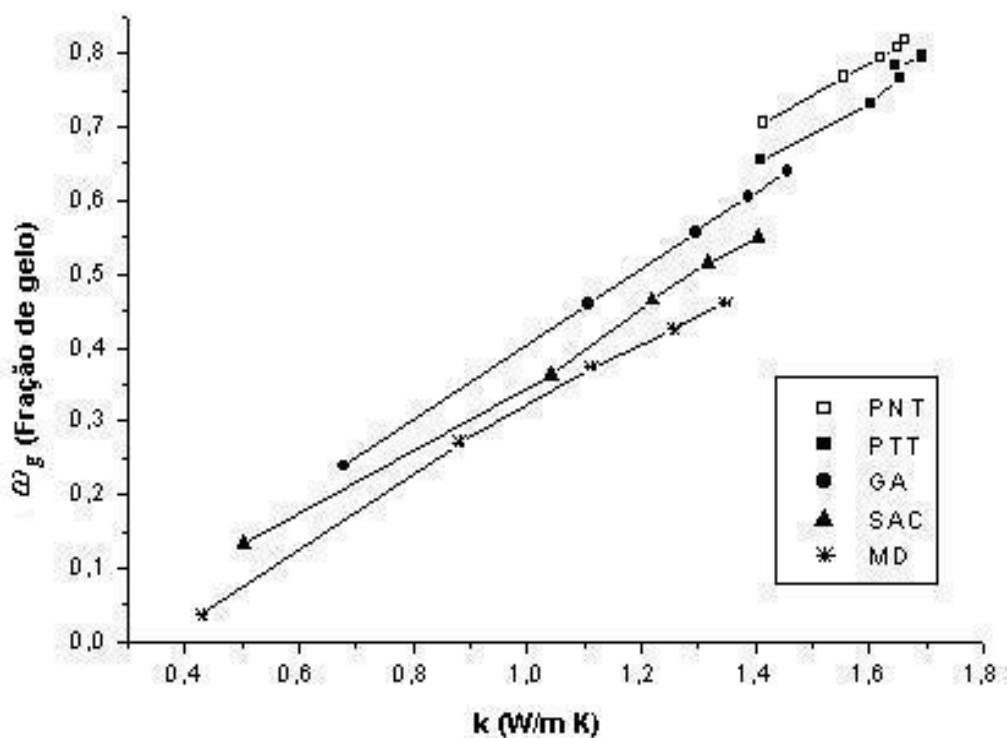


Figura 4.10. Condutividade térmica em função da fração de água congelada.

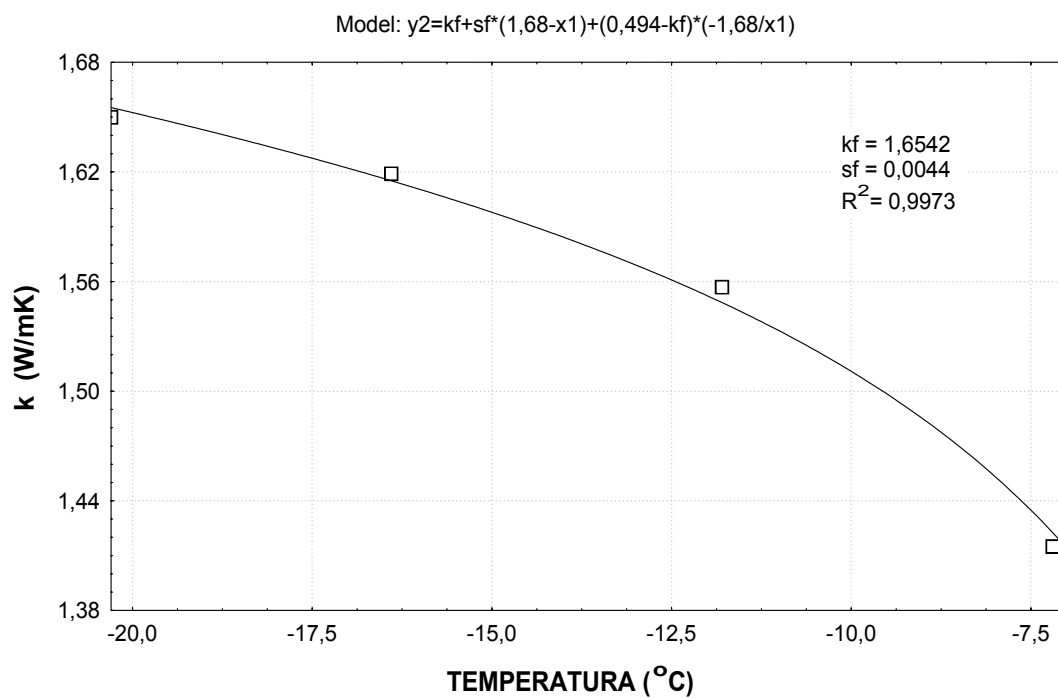


Figura 4. 11. Condutividade térmica (W/mK) da polpa de camu-camu *in natura*.

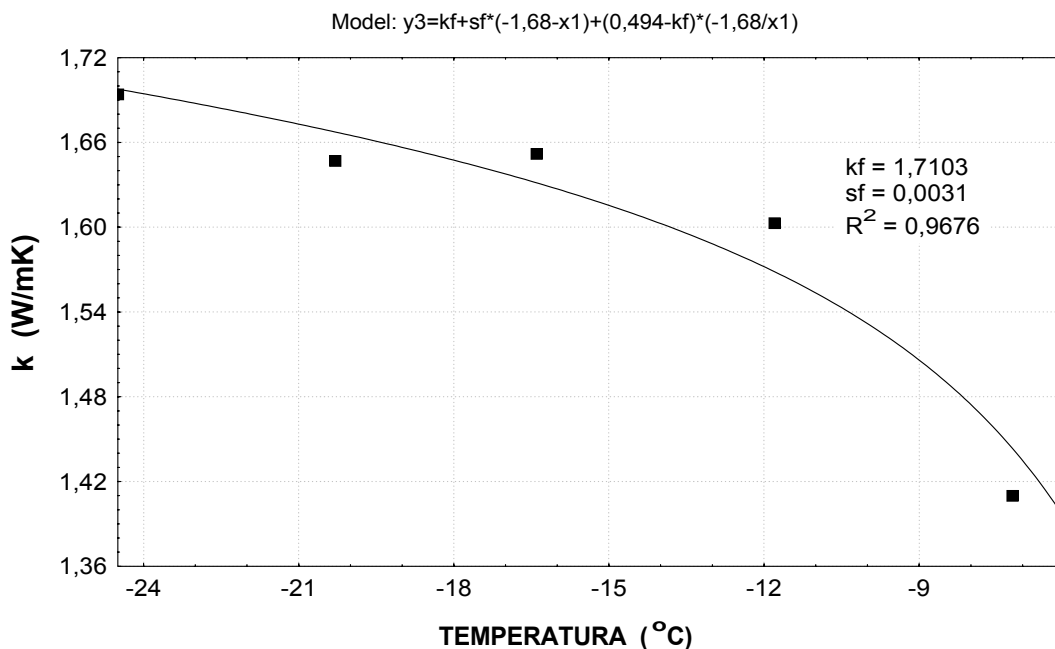


Figura 4.12. Condutividade térmica (W/mK) da polpa de camu-camu tratada termicamente.

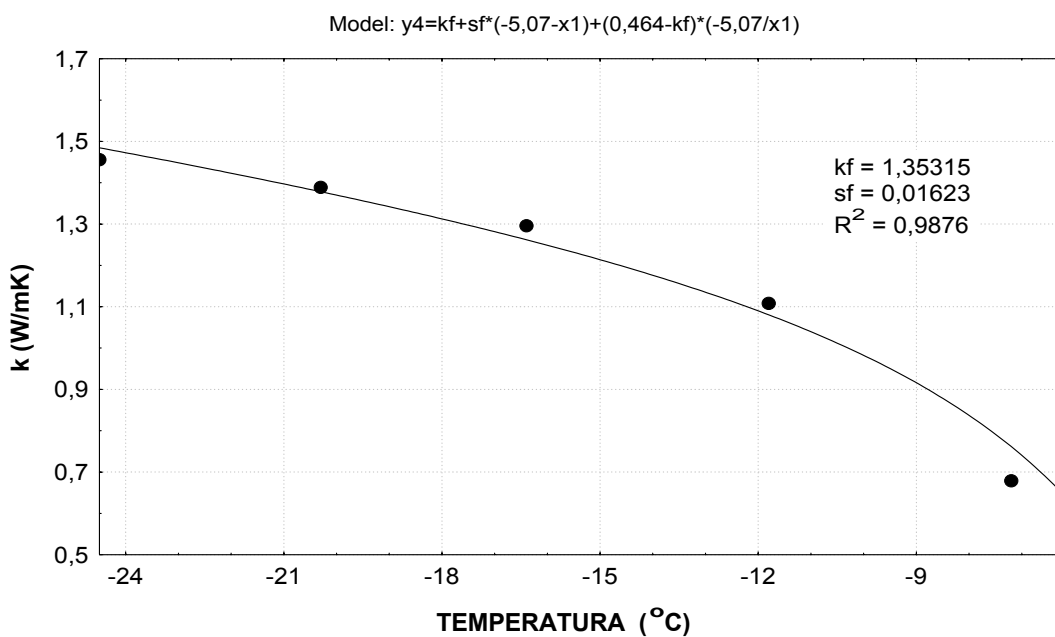


Figura 4.13. Condutividade térmica (W/mK) da polpa de camu-camu tratada termicamente contendo adição de 15% de goma arábica.

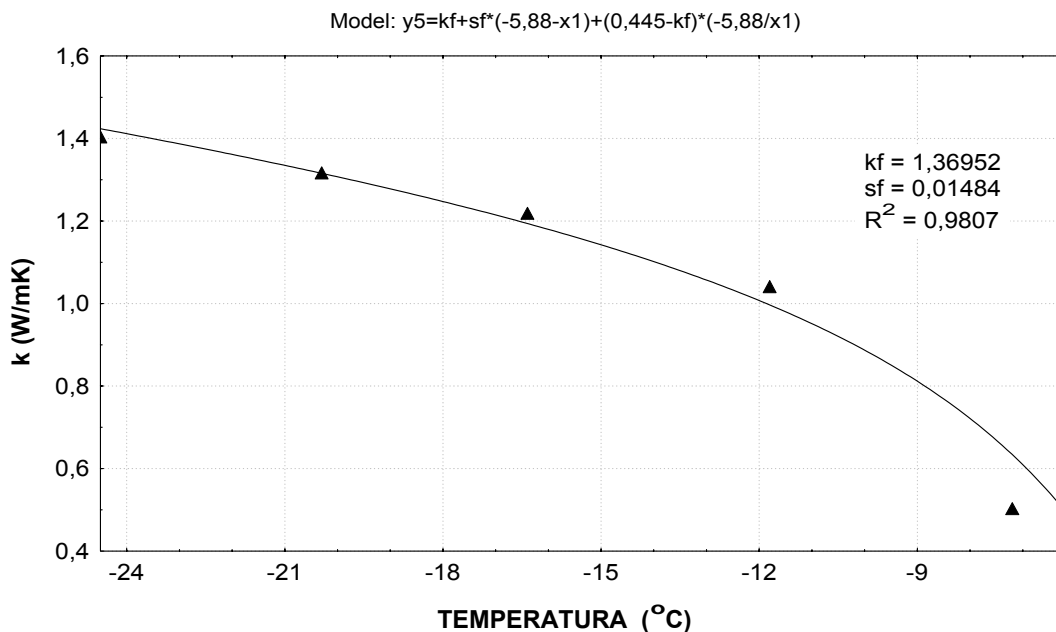


Figura 4.14. Condutividade térmica (W/mK) da polpa de camu-camu tratada termicamente contendo adição de 25% de sacarose.

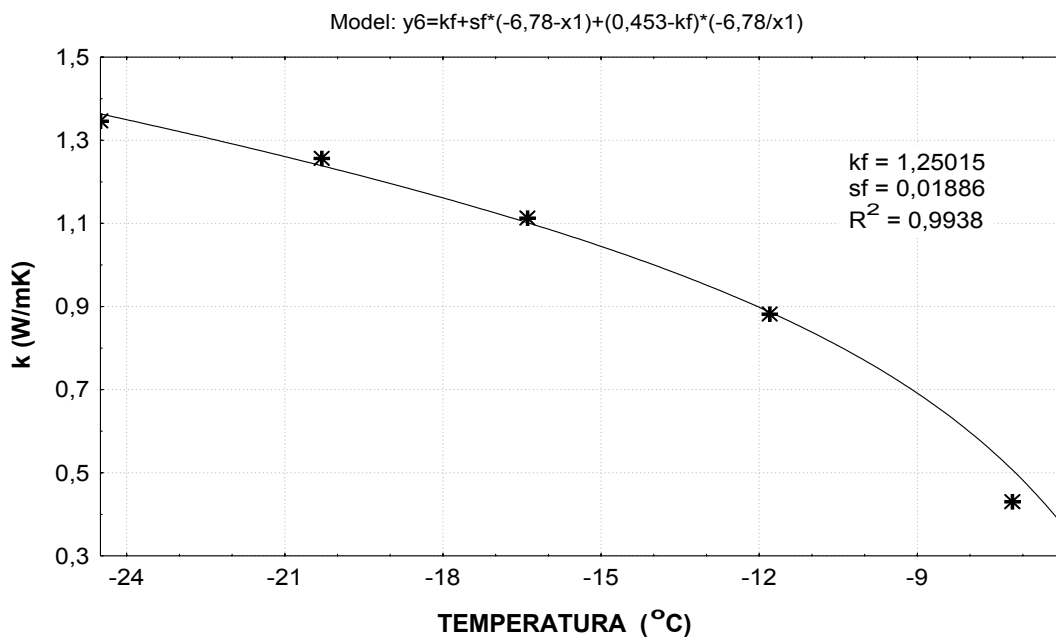


Figura 4.15. Condutividade térmica (W/mK) da polpa de camu-camu tratada termicamente contendo adição de 20% de maltodextrina.

4.3.4. Comportamento Reológico

4.3.4.1. Polpas

Os resultados obtidos da determinação do comportamento reológico da polpa *in natura* e com pré-tratamento térmico podem ser visto nas Figuras 4.16 e 4.17, nas quais estão colocados os pontos experimentais, tensão de cisalhamento (τ) versus taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). Esse levantamento foi realizado em triplicata para cada temperatura.

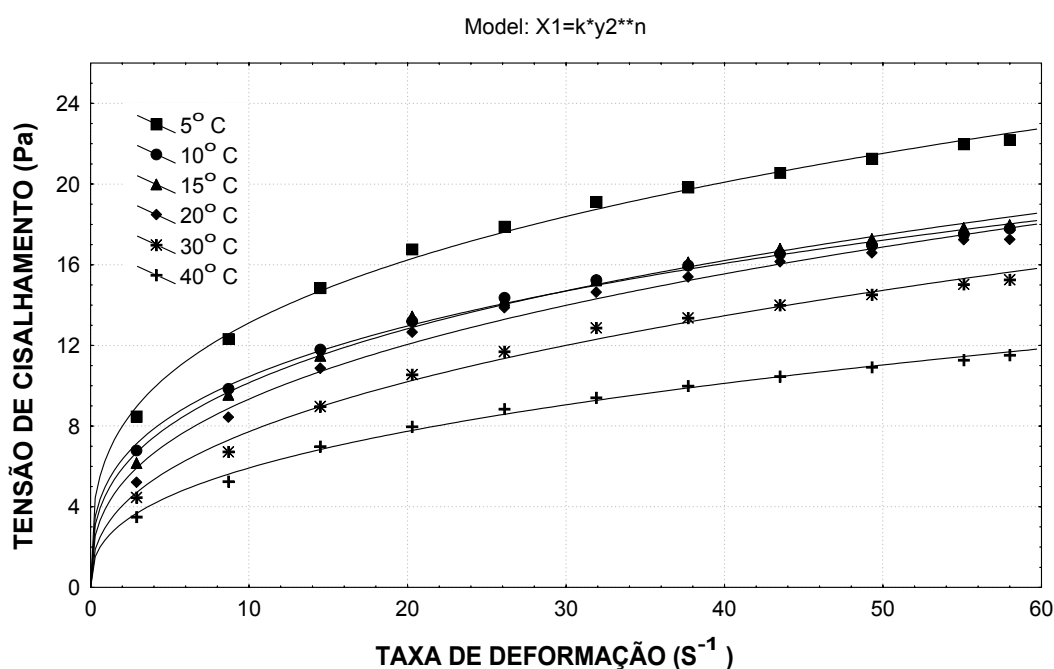


Figura 4.16. Valores experimentais de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação para a polpa de camu-camu *in natura*. As curvas correspondem ao ajuste pela Lei da Potência, para temperaturas de 5 a 40°C

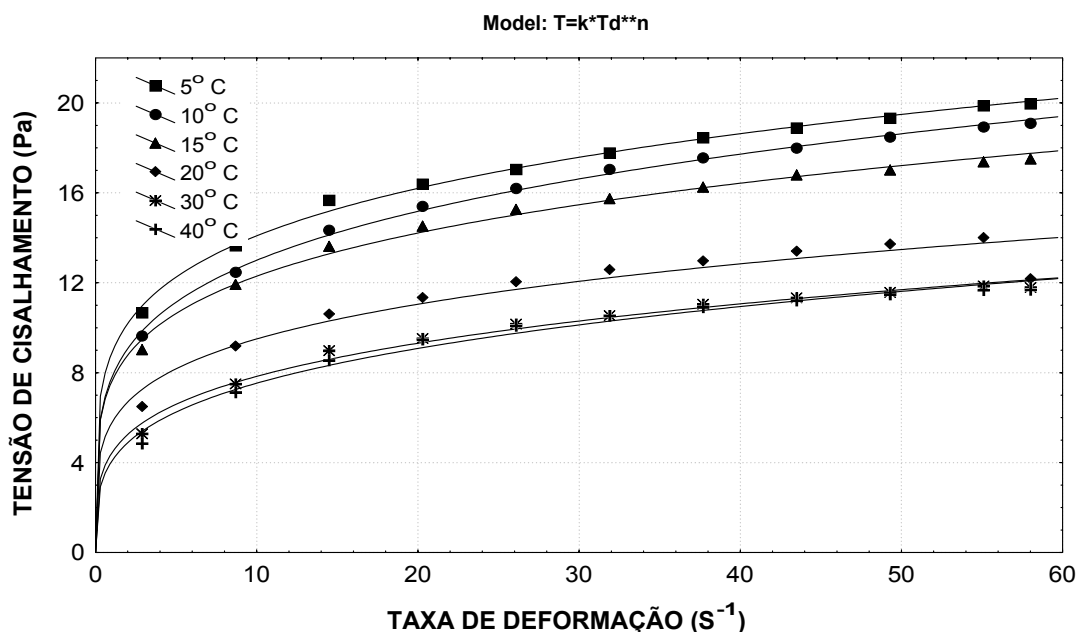


Figura 4.17. Valores experimentais de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação para a polpa de camu-camu inativada. As curvas correspondem ao ajuste pela Lei da Potência, para temperaturas de 5 a 40°C.

O formato das curvas das Figuras 4.16 e 4.17, indicam que a polpa de camu-camu tem acentuado comportamento pseudoplástico.

Nas Tabelas 4.12 a 4.14 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pela aplicação dos quatro modelos testados. Os melhores foram ajustes obtidos com os Modelos de Herschel-Bulkley e de Mizrahi-Berk, porém em todos os casos analisados, obteve-se uma tensão residual negativa, o que não tem significado físico e os invalidaram. O Modelo de Casson forneceu τ_0 positivo, mas seu coeficiente de ajuste foi inferior ao da Lei da Potência (Tabela 4.14), que também é mais simples e, portanto, foi preferido. As curvas traçadas nas Figuras 4.16 e 4.17 correspondem a esse modelo.

Tabela 4.12. Parâmetros obtidos para os modelos de Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson na polpa de camu-camu *in natura*.

T(°C)	MODELOS										
	HERSCHEL-BULKLEY				MIZRAHI-BERK				CASSON		
	τ_0	K_{HB}	n_{HB}	R^2	τ_0	K_{MB}	n_{MB}	R^2	τ_0	K_C	R^2
5	-11,9	16,9	0,17	0,999	-5,97	8,43	0,17	0,999	5,41	0,22	0,949
10	-7,79	11,8	0,19	0,999	-3,89	5,91	0,19	0,999	4,30	0,18	0,951
15	-10,4	13,6	0,18	0,999	-5,22	6,79	0,18	0,999	4,08	0,19	0,949
20	-15,8	17,6	0,16	0,998	-7,89	8,81	0,16	0,998	3,65	0,20	0,944
30	-4,74	6,69	0,27	0,997	-2,37	3,35	0,27	0,997	2,93	0,18	0,957
40	-3,06	4,79	0,27	0,998	-1,53	2,39	0,27	0,998	2,28	0,13	0,960

O índice de comportamento (n) quantifica o grau de pseudoplasticidade de um material. No presente estudo constata-se que ele foi pouco influenciado pela temperatura. Com a polpa de camu-camu encontrou-se valores que variam em torno de 0,202 para a polpa pré-tratada e 0,39 para a polpa sem pré-tratamento, o que confirma uma forte tendência a pseudoplasticidade. Este comportamento também foi encontrado no suco de acerola (SILVA *et al.*, 2005) e com polpa de cupuaçu (CABRAL *et al.*, 2002). Pellegrini *et al.* (2000) encontraram pseudoplasticidade maior na polpa do que no suco de manga.

Tabela 4.13. Parâmetros obtidos para os Modelos de Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson na polpa de camu-camu com pré-tratamento térmico.

T(°C)	MODELOS										
	HERSCHEL-BULKLEY				MIZRAHI-BERK				CASSON		
	τ_0	K_{HB}	n_{HB}	R^2	τ_0	K_{MB}	n_{MB}	R^2	τ_0	K_C	R^2
5	-18,1	26,1	0,093	0,999	-9,06	13,0	0,093	0,999	6,27	0,14	0,939
10	-10,7	17,7	0,129	0,999	-5,35	8,84	0,128	0,999	5,70	0,15	0,943
15	-145	151	0,018	0,999	-72,9	75,9	0,018	0,999	5,46	0,13	0,926
20	-260	261	0,001	0,969	-268	268,3	0,001	0,968	4,24	0,10	0,854
30	-118	121	0,018	0,999	-207	208	0,005	0,999	3,39	0,10	0,922
40	-893	895	0,003	0,999	-198	199	0,006	0,999	3,22	0,11	0,920

Tabela 4.14. Parâmetros obtidos pelo ajuste da Lei da Potência para a polpa de camu-camu, com e sem pré-tratamento térmico.

T(°C)	Lei da Potência					
	Sem pré-tratamento			Com pré-tratamento		
	K	n	R^2	K	n	R^2
5	6,456	0,308	0,9975	8,858	0,202	0,9977
10	5,122	0,309	0,9979	7,773	0,223	0,9986
15	4,666	0,338	0,9966	7,595	0,209	0,9958
20	4,003	0,368	0,9936	5,760	0,217	0,9551
30	3,067	0,401	0,9953	4,421	0,249	0,9925
40	2,434	0,386	0,9972	4,054	0,269	0,9902

Os valores do índice de comportamento para a polpa obtida de frutas pré-tratadas termicamente são ligeiramente inferiores aos valores correspondentes para o suco sem pré-tratamento. Isso pode ser atribuído a possível solubilização de biopolímeros durante o tratamento térmico.

Os índices de consistência, K , decresceram com o aumento da temperatura. Este comportamento também foi encontrado por Cabral *et al.* (2002) para a polpa de cupuaçu. Branco e Gasparetto (2003) relatam comportamento semelhante para a polpa de manga e sucos de laranja e de cenoura.

Para cada temperatura o valor do índice de consistência, K , é significativamente maior na polpa pré-tratada termicamente do que na polpa sem pré-tratamento. Esse resultado não era esperado, pois o °Brix da polpa não foi alterado pelo tratamento térmico e o teor total de sólidos diminui ligeiramente. Em produtos ricos em pectina como o tomate, por exemplo, a fruta é esmagada à quente (*hot break*) para evitar a ação da pectina esterase, uma enzima que decompõe rapidamente a pectina e com isso diminui a viscosidade da polpa. Apesar do conteúdo de pectina no camu-camu ser baixo, cerca de 0,68 g de pectato de cálcio/100 g, segundo Silva (2004), é possível que esse mecanismo tenha sido atuante.

A variação de K , calculado pelo modelo da Lei da Potência com a temperatura está apresentada nas Figuras 4.18 e 4.19. A reta nos gráficos corresponde a linearização da Equação de Arrhenius.

As retas das Figuras 4.18 e 4.19 se ajustam aos pontos experimentais de uma forma adequada, indicando que a variação de K com a temperatura segue a Equação de Arrhenius, fato também encontrado com outras polpas (jabuticaba e acerola).

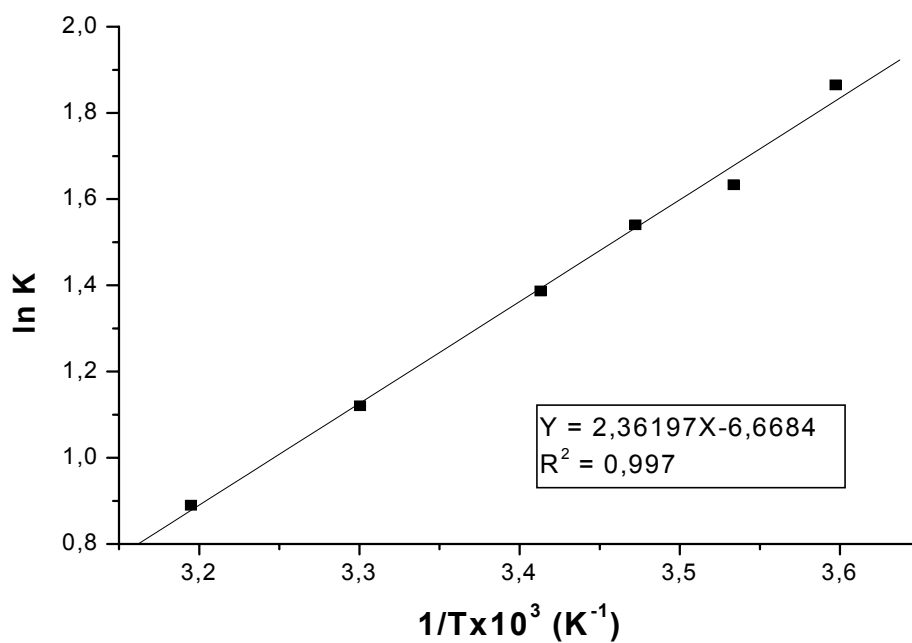


Figura 4.18. Efeito da temperatura sobre o índice de consistência da polpa de camu-camu sem pré-tratamento térmico.

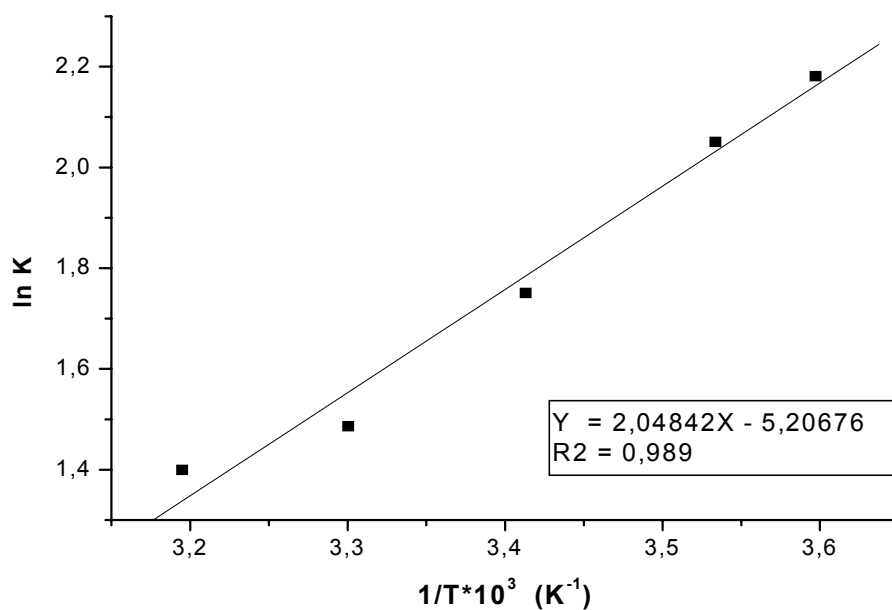


Figura 4.19. Efeito da temperatura sobre o índice de consistência da polpa de camu-camu com pré-tratamento térmico.

Em cálculos práticos, é suficiente o emprego do conceito de viscosidade aparente, isto é, um parâmetro que ajusta os dados experimentais à simples Lei de Newton da viscosidade. Ela é calculada como $\eta_{ap} = \tau/\dot{\gamma}$, e, portanto, varia com a taxa de deformação. A Figura 4.20 apresenta valores da viscosidade aparente calculadas para as diferentes temperaturas, a uma taxa de deformação de 58s^{-1} . Esse valor corresponde à máxima taxa de deformação alcançada pelo reômetro. Observa-se um considerável efeito da temperatura no afinamento do fluido.

Mediante um ajuste linear ao modelo da Equação de Arrhenius, determinou-se os valores de energia de ativação da polpa de camu-camu, nas faixas de temperatura de 5 a 40°C . Eles estão apresentados na Tabela 4.15, juntamente com os coeficientes de correlação.

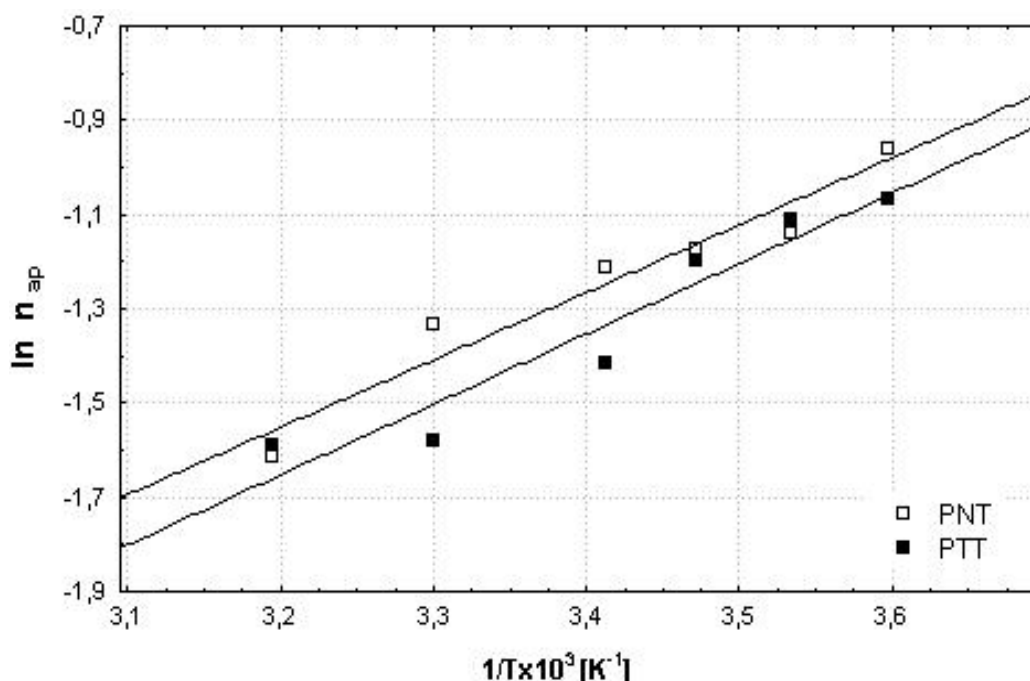


Figura 4.20. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, calculada na taxa de deformação 58 s^{-1} , para a polpa de camu-camu com e sem pré-tratamento térmico.

Tabela 4.15. Energia de ativação E_a da variação da viscosidade aparente com a temperatura, a uma taxa de deformação de 58 s^{-1} .

Polpa de camu-camu	E_a (kcal/gmol)	R^2
Sem tratamento	1,43	0,969
Com tratamento	1,49	0,959

Os valores de energia de ativação, calculados para a taxa de deformação de 58 s^{-1} foram 1,43 kcal/mol para a polpa sem tratamento térmico e 1,49 kcal/mol para a polpa com tratamento térmico. Esses valores estão próximos aos encontrados para o suco de acerola estudado por Silva *et al.* (2005) e para o suco de blueberry não-clarificado (CEPEDA *et al.*, 2002) e são baixos por que os produtos possuem muita polpa, que os torna mais pseudo-plásticos.

4.3.4.2. Polpa aditivada

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, apresentam os reogramas (tensão de cisalhamento versus taxa de deformação), obtidos para a polpa de camu-camu contendo crioprotetores, nas temperaturas de 5 a 40°C .

O resultado do ajuste dos dados experimentais aos modelos foi muito semelhante ao obtido com a polpa sem aditivos, sendo que o modelo da Lei da Potência mostrou um comportamento superior, e, portanto apenas os parâmetros dessa equação serão considerados aqui. As Tabelas 4.16 e 4.17, apresentam os valores dos parâmetros reológicos obtidos pela Lei da Potência para os três produtos, e as curvas correspondentes estão traçadas nas Figuras 4.21 a 4.23.

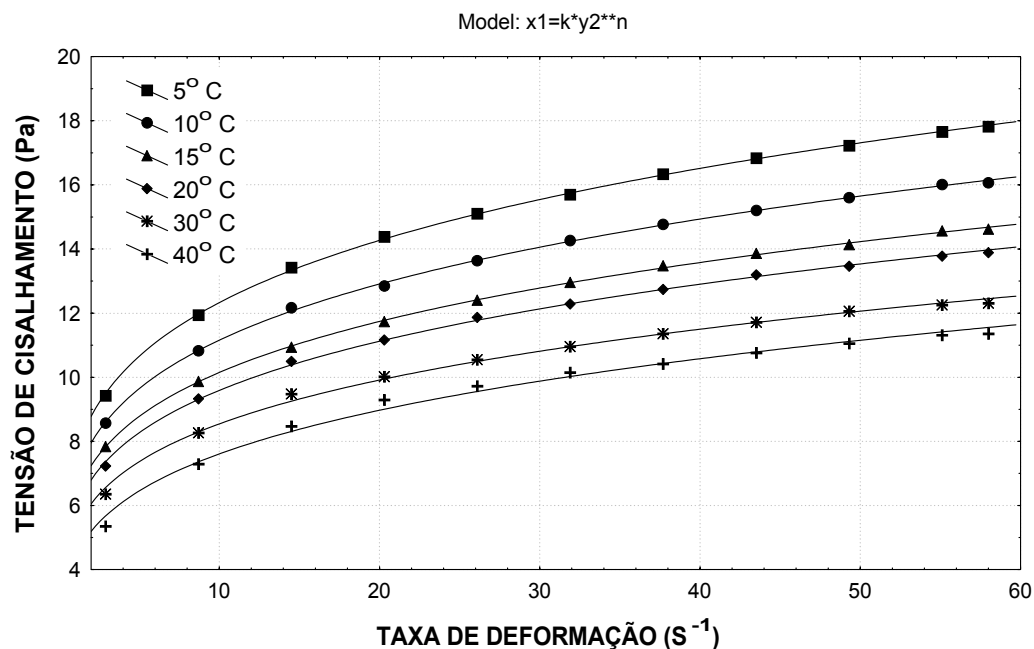


Figura 4.21. Valores experimentais da taxa de deformação versus tensão de cisalhamento da polpa de camu-camu com sacarose (26,1°Brix). As linhas correspondem ao ajuste pela Lei da Potência.

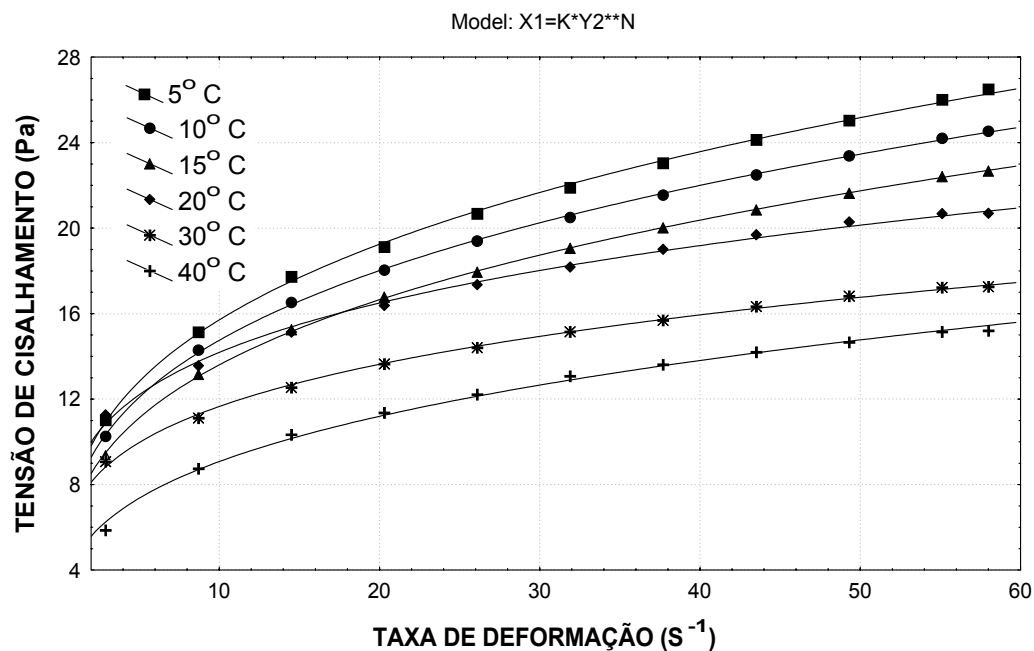


Figura 4.22. Valores experimentais da taxa de deformação versus tensão de cisalhamento da polpa de camu-camu com Goma Arábica (18,9°Brix). As linhas correspondem ao ajuste pela Lei da Potência.

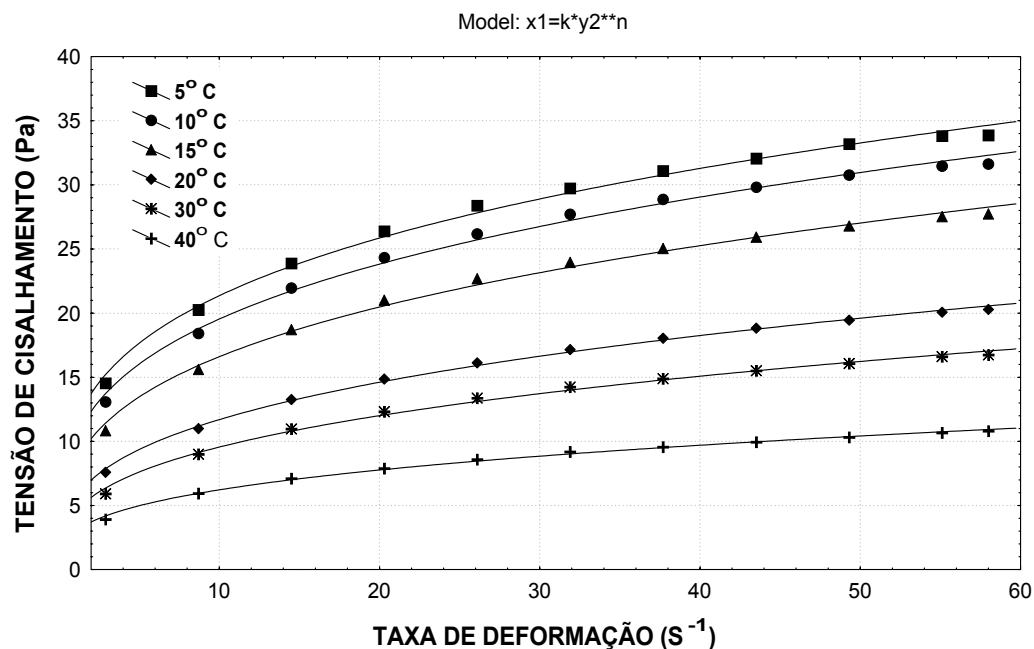


Figura 4.23. Valores experimentais da taxa de deformação versus tensão de cisalhamento da polpa de camu-camu com maltodextrina (22,0°Brix). As linhas correspondem ao ajuste pela Lei da Potência.

Tabela 4.16. Parâmetros do ajuste da Lei da Potência para a polpa contendo sacarose.

T (°C)	K	n	R ²
5	7,585	0,211	0,9998
10	6,873	0,210	0,9997
15	6,259	0,210	0,9998
20	5,858	0,214	0,9994
30	5,217	0,214	0,9982
40	4,401	0,238	0,9955

Analisando os valores de n na tabela 4.16, constata-se que não há uma tendência definida com relação ao efeito da temperatura, e pode-se assumir que o índice de comportamento permanece aproximadamente constante. Isso já foi observado com a polpa de camu-camu pura.

A adição de sacarose pouco influenciou na pseudoplasticidade da polpa, pois o valor de n é apenas ligeiramente inferior ao encontrado para a polpa pura, mas a adição de maltodextrina (0,275 A 0,329) e goma arábica (0,293 A 0,302), tornaram o produto mais pseudoplástico em relação à polpa tratada. Os valores de n encontrados são inferiores aos valores do índice de comportamento da polpa tratada termicamente e são próximos a da polpa *in natura*. O índice de consistência, K , da polpa aditivada com maltodextrina aumentou em relação a polpa sem aditivos. Para o produto aditivado com sacarose e com goma arábica esse aumento só foi expressivo a temperaturas mais elevadas.

O limitado efeito da adição desses produtos à polpa de camu-camu nas propriedades reológicas é surpreendente e precisa ser melhor avaliado.

O efeito da temperatura sobre as características reológicas foi correlacionado através da Equação de Arrhenius aplicada ao índice de comportamento. Os resultados estão apresentados nas Figura 4.24 a 4.26, e os valores de R^2 , incluídos nas figuras indicam um ajuste adequado.

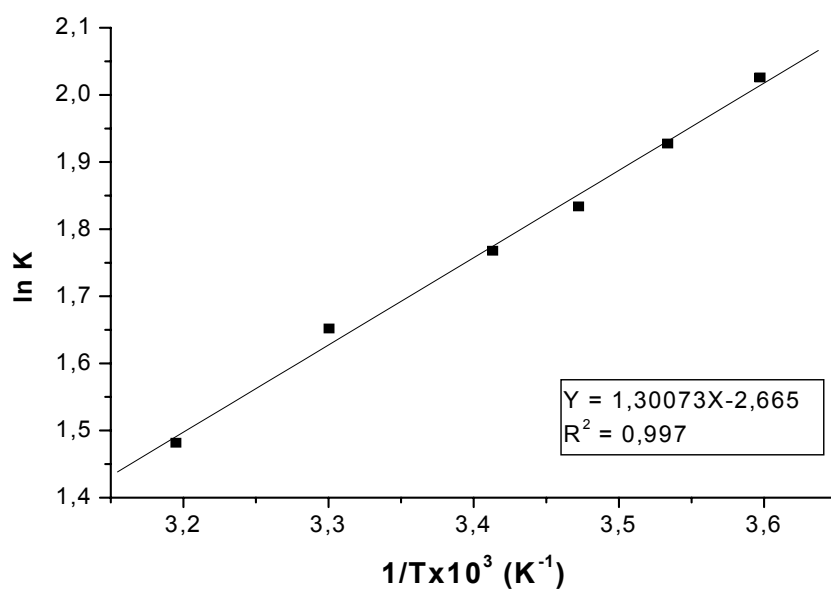


Figura 4.24. Efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) para a polpa de camu-camu com sacarose (26,1ºBrix) ajustado pela Lei da Potência.

Tabela 4.17. Parâmetros do ajuste da Lei da Potência para a polpa contendo Goma Arábica e Maltodextrina.

T (°C)	Goma arábica			Maltodextrina		
	K	n	R ²	K	n	R ²
5	8,001	0,293	0,9995	11,334	0,275	0,9973
10	7,594	0,288	0,9998	10,109	0,286	0,9973
15	6,954	0,291	0,9999	8,269	0,303	0,9975
20	8,593	0,218	0,9978	5,584	0,321	0,9989
30	6,929	0,226	0,9989	4,478	0,329	0,9977
40	4,523	0,302	0,9983	2,973	0,321	0,9984

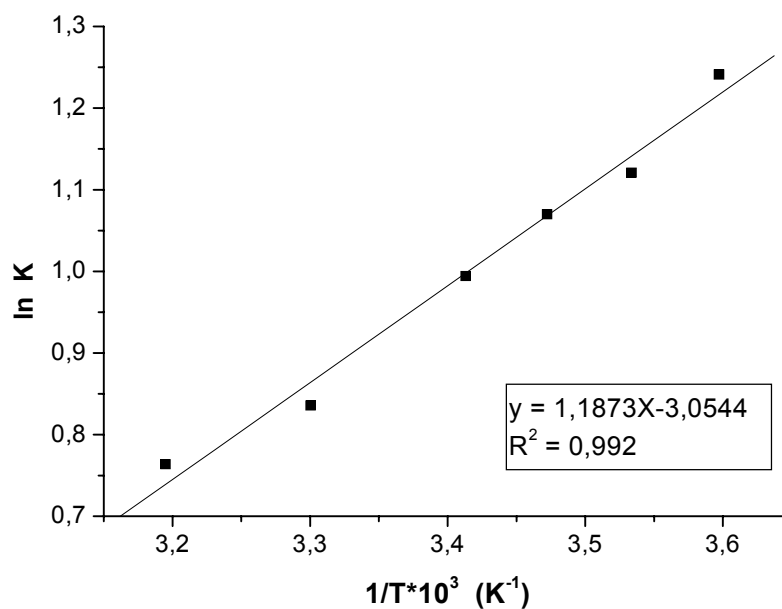


Figura 4.25. Efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) para a polpa de camu-camu com Goma Arábica (18,9°Brix) ajustado pela Lei da Potência.

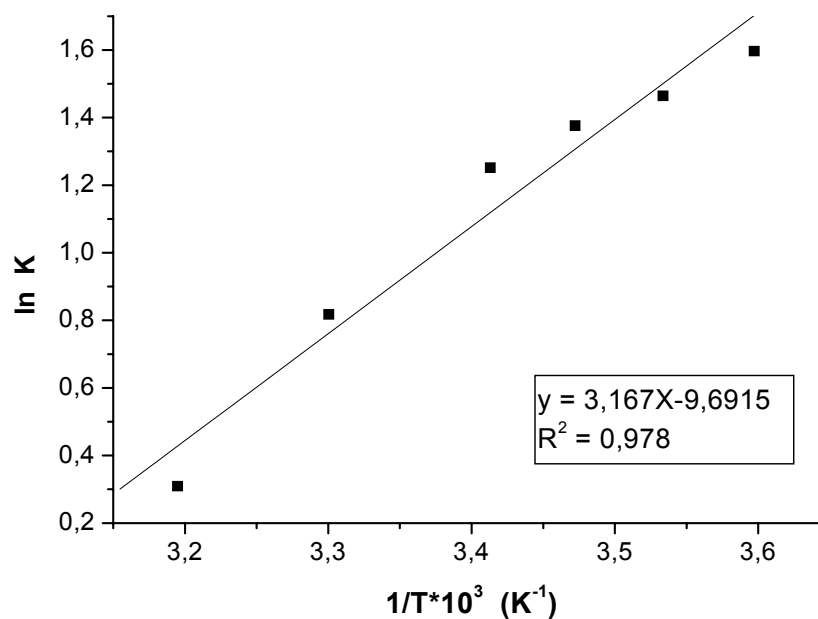


Figura 4.26. Efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) para a polpa de camu-camu com maltodextrina (22,0°Brix) ajustado pela Lei da Potência.

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente pode ser analisado pelas curvas da Figura 4.27. Observa-se um comportamento diferenciado, conforme o aditivo utilizado, pois as viscosidades aparentes da polpa com sacarose e com goma arábica são menos afetadas pela temperatura do que a da maltodextrina. O ajuste dos dados experimentais da viscosidade aparente com a temperatura, usando uma Equação de Arrhenius geram correlações adequadas ($R^2 > 0,989$) e valores de energia de ativação que refletem esse efeito da temperatura, pois a E^{at} da polpa com maltodextrina é muito maior do que com os outros aditivos (Ver Tabela 4.18).

Esses valores de energia de ativação são da mesma ordem de grandeza encontrada para outras polpas. A polpa de jabuticaba, por exemplo, apresenta uma energia de ativação de 3,11 kcal/g mol (SATO, 2005).

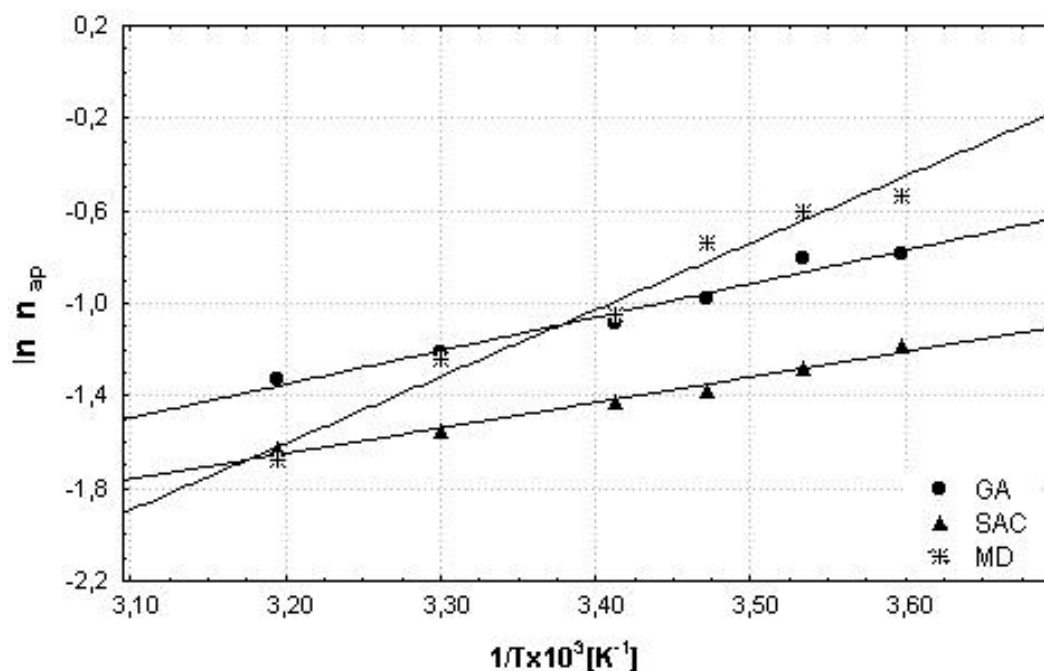


Figura 4.27. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente medida em $\gamma=58 \text{ s}^{-1}$, da polpa de camu-camu com diferentes aditivos.

Tabela 4.18. Parâmetros obtidos através do modelo da Equação de Arrhenius para a variação da viscosidade aparente, medida a 58 s^{-1} .

Aditivos	E^{at} (kcal/gmol)	R²
Sacarose	1,10	0,989
Goma Arábica	1,45	0,986
Maltodextrina	2,88	0,986

4.4. ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO

Os ensaios de armazenamento da polpa produzido de frutos com e sem tratamento térmico e da polpa inativada contendo diversos aditivos utilizados nesta pesquisa são apresentados e discutidos a seguir.

4.4.1. Efeito da intensidade de inativação enzimática

4.4.1.1 Ácido ascórbico

Conforme comentado no Item 4.2.1, o efeito da variação de intensidade no tratamento térmico das frutas não mostrou consequências detectáveis sobre a deterioração de ácido ascórbico devido ao calor. Neste item serão apresentados os resultados de ensaio sobre a eficiência da inativação enzimática, avaliando o efeito de diferentes níveis de intensidade sobre a manutenção de atributos do camu-camu durante armazenamento.

As variações dos valores encontrados para o conteúdo de ácido ascórbico em amostras de polpa de camu-camu submetidas a diferentes tratamentos térmicos com o tempo de armazenamento a distintas temperaturas (5°C , -10°C e -20°C), estão apresentados nas Figuras 4.28 a 4.30.

Observa-se um comportamento diferenciado entre o conteúdo de ácido ascórbico do produto armazenado a 5°C e o armazenamento a -10 e -20°C . Na geladeira, o conteúdo de ácido ascórbico tende a cair rapidamente no início com uma tendência de estabilização depois de cerca de 45 dias, revelando um comportamento típico de uma cinética de 1ª ordem.

No armazenamento congelado, o conteúdo de ácido ascórbico se mantém constante por um certo período (cerca de 90 dias a -10°C e 135 dias a -20°C) para então exibir uma queda não muito acentuada. Esse comportamento geral mostrou ser independente da intensidade da inativação enzimática.

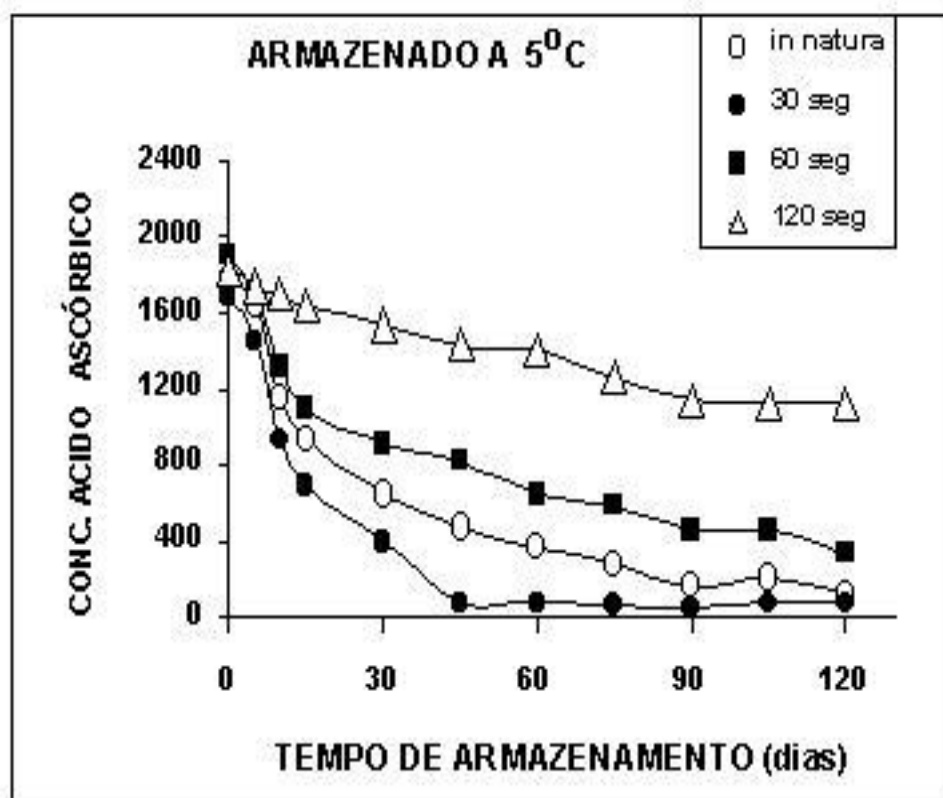


Figura 4.28. Variação do conteúdo de ácido ascórbico na polpa de camu-camu com diferentes tratamentos, armazenada a 5°C .

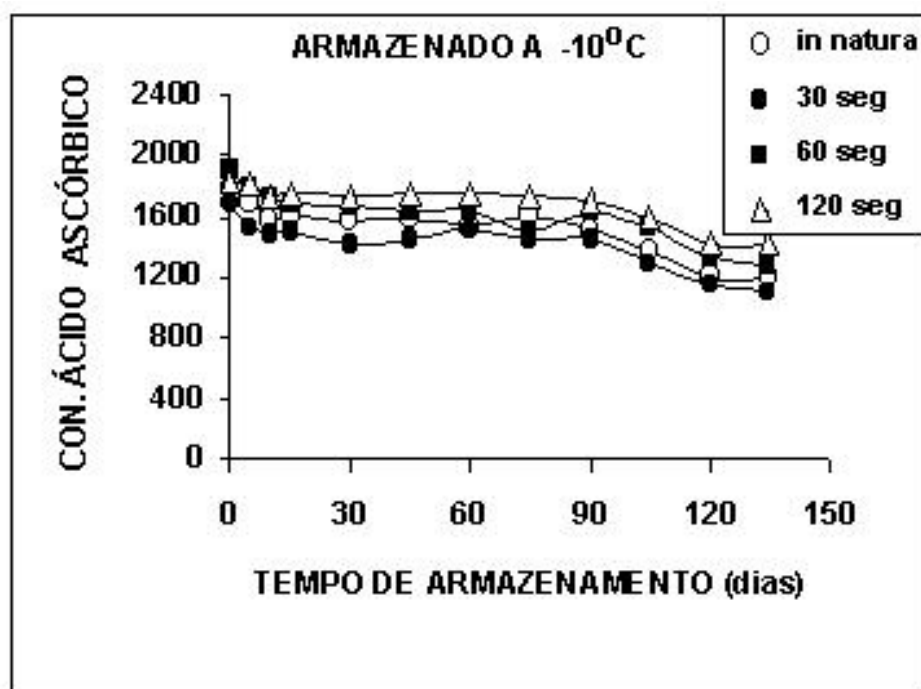


Figura 4.29. Variação do conteúdo de ácido ascórbico na polpa de camu-camu com diferentes tratamentos, armazenada a -10°C .

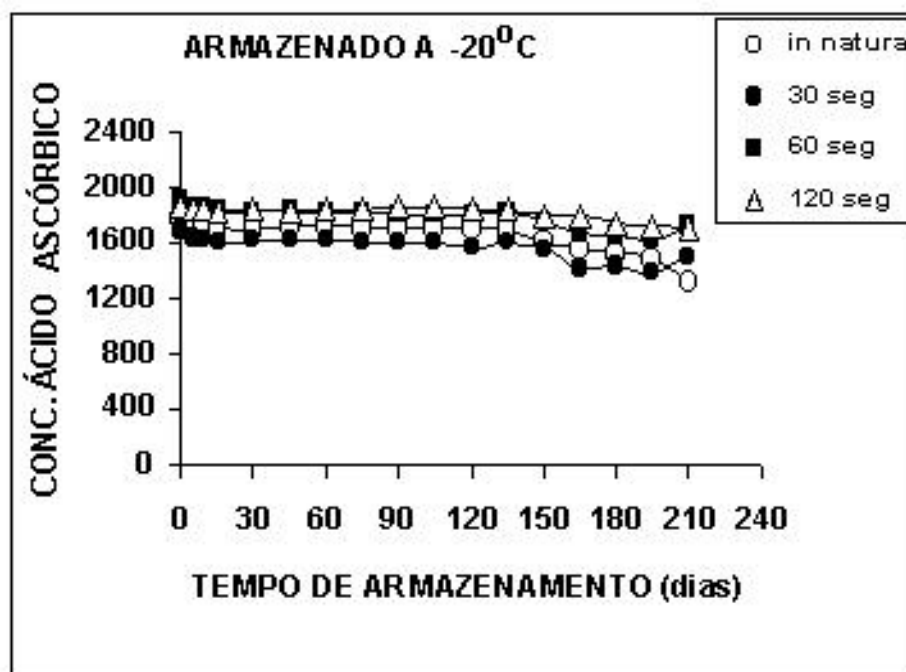


Figura 4.30. Variação do conteúdo de ácido ascórbico na polpa de camu-camu com diferentes tratamentos, armazenada a -20°C .

Esses tempos podem ser considerados limites de vida útil de armazenamento. Esses períodos de tempo, entretanto, são menores do que a avaliação da aparência da polpa indicaria. Visualmente, somente após 50 dias de armazenamento a 5°C as amostras começaram a mostrar alterações em suas características, sobretudo, em termos de descoloração e formação de odor desagradável provavelmente devido a ocorrência de fermentação. Essas transformações foram incipientes no armazenamento a -10°C por 135 dias e não foram constatadas a -20°C, até 210 dias de armazenamento (final do monitoramento).

A intensidade do tratamento térmico mostrou efeitos semelhantes na manutenção do conteúdo de ácido ascórbico nas três condições de armazenamento. Em todos os níveis de temperatura o tratamento térmico á 30 segundos foi o menos eficiente, com menor preservação de ácido ascórbico do que na polpa não inativada. É possível que esse tratamento brando apenas ative os complexos enzimáticos e destrua parte da estrutura celular permitindo maior contato entre enzimas, substratos e oxigênio, e que tenha havido contaminação adicional com a água de resfriamento.

O pré-tratamento á 2 minutos gerou, em todas as condições de armazenamento, a preservação mais eficiente de ácido ascórbico. A diferença obtida entre os tratamentos por 120 segundos e 60 segundos é grande no armazenamento a 5°C (Figura 4.28), diminuída consideravelmente no armazenamento congelado a -10°C (Figura 4.29) e os resultados são praticamente coincidentes na manutenção a -20°C (Figura 4.30).

Uma dificuldade para uma análise comparativa das curvas das Figuras 4.28 a 4.30, é devida aos diferentes valores de ácido ascórbico encontrados no início do armazenamento. Essa variação é, em parte devido ao fato de se utilizar diferentes frutos de camu-camu, mas reflete também a variação no conteúdo de ácido ascórbico induzida pelo pré-processamento (tratamento térmico e despulpamento), conforme já mostrado na Tabela 4.6.

Uma forma de amenizar a interferência do pré-processamento na deterioração de vitamina C durante o armazenamento é referi-las ao conteúdo inicial no tempo zero de armazenamento. A Tabela 4.19 apresenta os valores destas perdas calculadas nos tempos limites de armazenamento definidos anteriormente para cada um dos níveis de temperatura de armazenamento.

Tabela 4.19. Perda percentual de ácido ascórbico durante armazenamento

Condições de Armazenamento Temperatura (Tempo)	Perda de ácido ascórbico (%)			
	Inativação			
	<i>In natura</i>	30s	60s	120s
5°C (45dias)	63,6	76,4	52,1	16,2
-10°C (90 dias)	14,8	14,8	14,4	8,2
-20°C (135 dias)	5,8	7,2	6,6	3,3

A tendência dos valores apresentado na Tabela 4.19, indica que, se o armazenamento fosse muito eficiente, não haveria necessidade de uma inativação. Essa conclusão resulta do fato das perdas em ácido ascórbico não só diminuïrem com o abaixamento da temperatura de congelamento, mas também diminui a diferença entre as perdas obtidos com os diferentes pré-tratamentos. Uma otimização do processo também deve levar em conta o enriquecimento da polpa com a extração de ácido ascórbico da casca, induzida pelo tratamento térmico.

Como era previsível, a polpa de camu-camu sofreu maior perda da vitamina C, quando armazenada a 5°C por um tempo maior que 30 dias. Com o armazenamento a -10°C foram constatadas perdas da ordem de 8 a 15% que podem ser consideradas pequenas se comparado com resultado de pesquisa com acerola. Semensato (1997) citado por Alves (1999), observou perdas de até 53% após 90 dias de armazenamento em polpa de acerola a temperatura de -10°C. Carvalho e Guerra (1995) verificaram no processamento de suco de acerola integral, perdas percentuais de 36,44% em 150 dias de armazenamento a temperatura ambiente. Oliva (1995) observou perdas de 21% em acerolas armazenadas a -18°C por 180 dias. Em polpa de acerola armazenada a -12°C e -18°C observaram perdas de aproximadamente 3% após 4 meses, isto é, semelhantes às encontradas com camu-camu nesse trabalho.

Os valores da Tabela 4.19 deixam claro que dentre as condições utilizadas, o tratamento térmico por 2 minutos é o mais efetivo para a inativação enzimática necessária para um armazenamento eficiente, e que a estocagem a -20°C manteve com mais eficiência o conteúdo de vitamina C. É possível que um tratamento mais rigoroso, aumentando-se o tempo de processamento térmico, por exemplo, induza uma melhor conservação. Uma otimização do processo, entretanto, também deve levar em conta as perdas durante o pré-processamento, pois tempos mais elevados promovem muitas rachaduras na casca das frutas e possíveis perdas de material nutritivo para a água em ebulição e água de resfriamento.

4.4.1.2. Sólidos solúveis e pH

O conteúdo de sólidos solúveis (medidos através do °Brix) também foi monitorado durante o armazenamento e os resultados apresentados na Figura 4.31. Pelas curvas da Figura 4.31, nota-se que o valor de sólidos solúveis totais (SST) varia pouco com o armazenamento, sendo mais evidente no armazenamento sob refrigeração (5°C). De um modo geral, os sólidos solúveis

tendem a aumentar nos primeiros 15 dias (provavelmente devido à hidrólise de polissacarídeos) e então ocorre uma lenta diminuição.

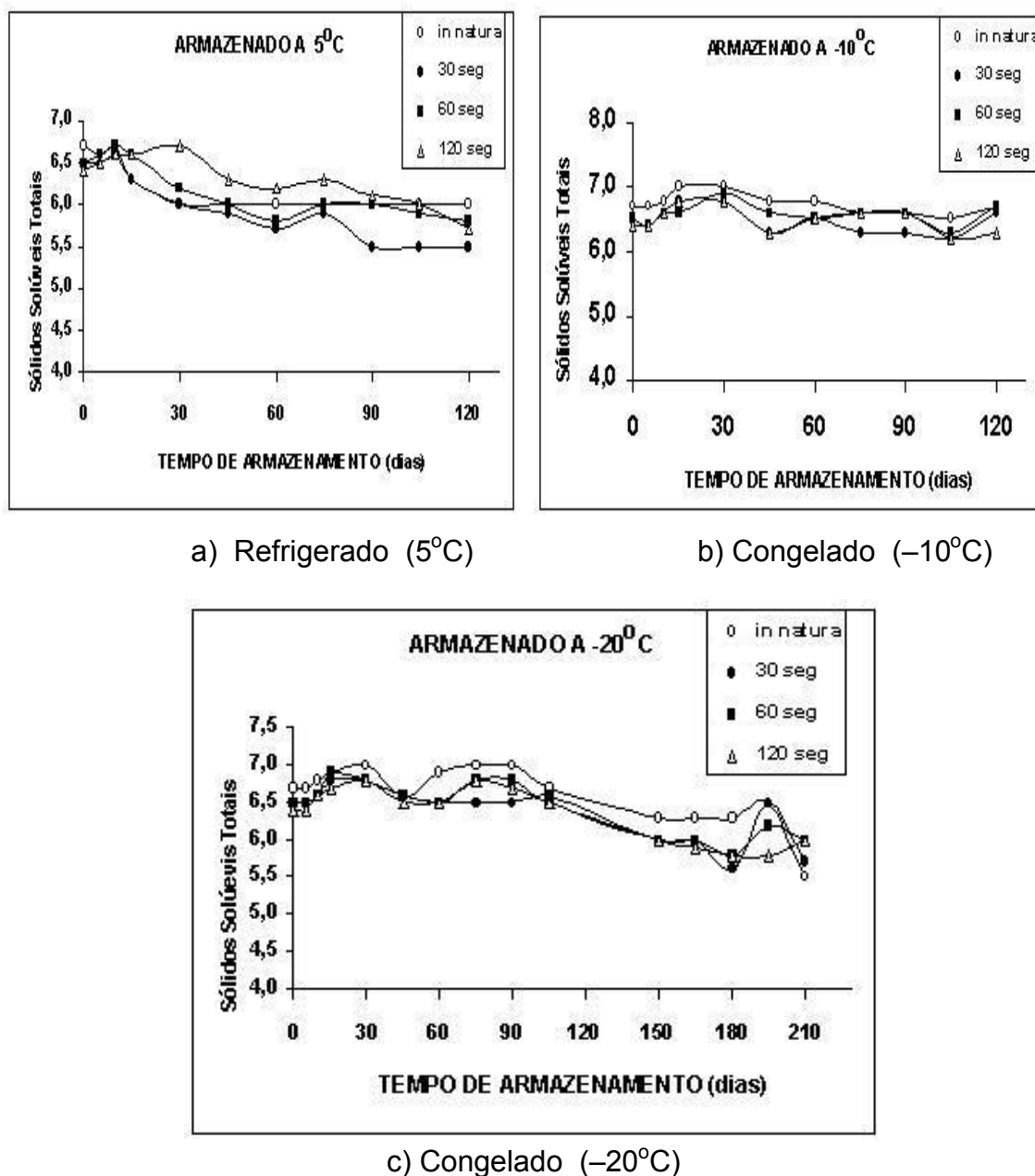


Figura 4.31. Variação do teor de sólidos solúveis totais (°Brix) na polpa de camu-camu com diferentes pré-tratamentos.

Os valores de pH medidos durante o armazenamento estão apresentados na Figura 4.32. Observa-se que não houve variação apreciável nos valores de pH, tendo apenas sofrido uma queda de cerca de 10% no armazenamento a 5 e -10°C , e permanecido constante a temperatura de -20°C . As Figuras indicam que a intensidade do pré-tratamento não influencia esse comportamento.

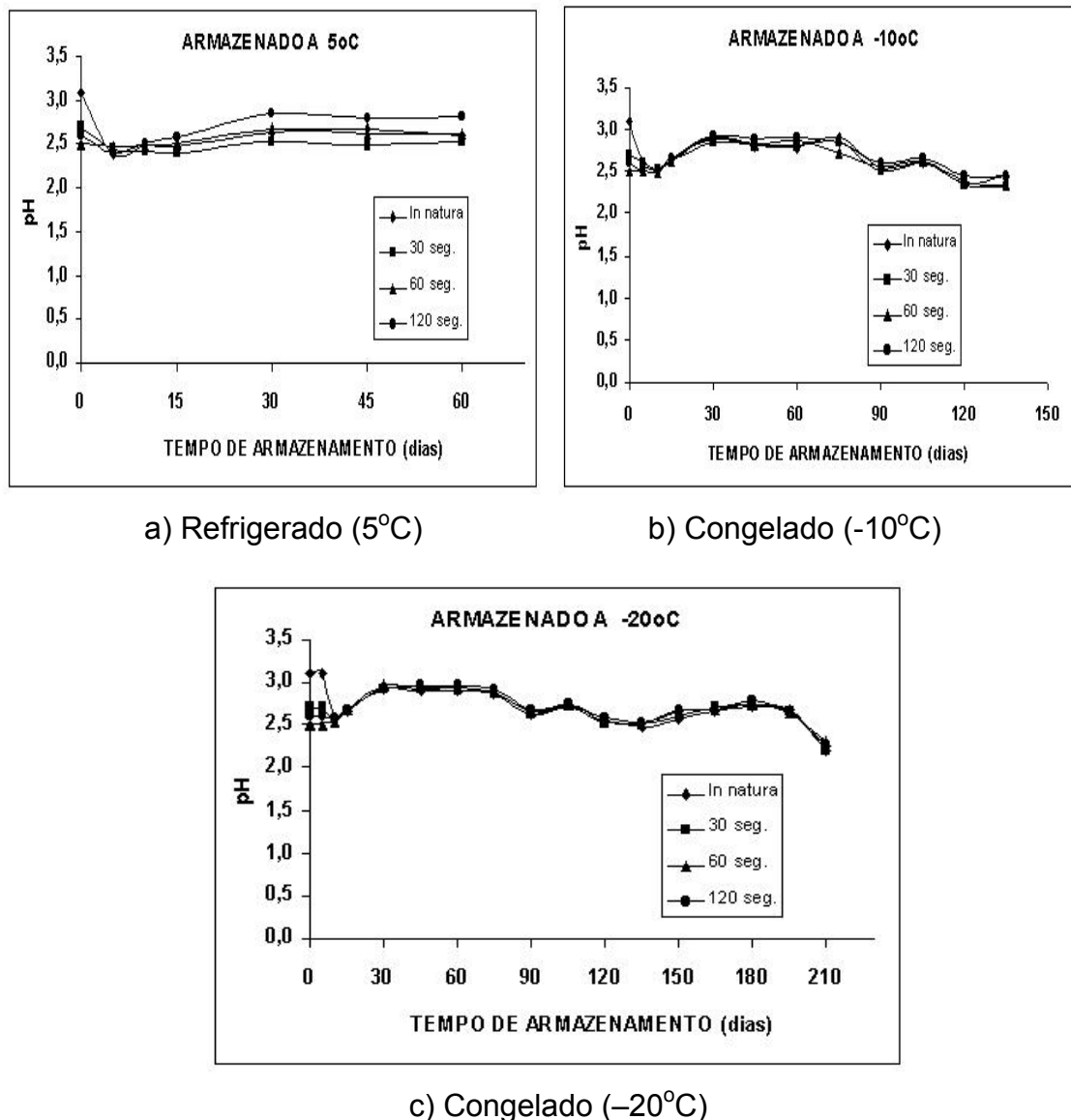


Figura 4.32. Variação do pH na polpa de camu-camu com diferentes pré-tratamentos.

4.4.2. Armazenamento da polpa de camu-camu com aditivos

Polpas aditivadas com goma arábica, maltodextrina e sacarose foram preparadas com frutos submetidos à inativação enzimática por 2 minutos a 98°C. A composição dessas polpas, assim como algumas características físico-químicas já foram apresentadas na Tabela 4.8. Esses produtos foram submetidos a ensaios de armazenamento, da mesma forma que as polpas não aditivadas, conforme a Seção 4.4.1. Esses ensaios foram realizados com a polpa de camu-camu da safra 2004 repetidas com a safra do 2006, e incluíram também o monitoramento da polpa obtida do camu-camu inativado. Os resultados obtidos são apresentados a seguir

4.4.2.1. Aspecto geral

A adição de aditivos intensificou a cor vermelha do produto. A perda da cor da polpa armazenada a 5°C foi gradativa. Após 30 dias de armazenamento sua cor se alterava de vermelho intenso, à laranja e logo à amarelo. Após o período de 60 dias tornou-se marrom. Nessa altura a polpa começa a coagular formando pequenos grumos, ou seja, existe a separação de uma parte mais líquida dos sedimentos da polpa.

Na temperatura de armazenamento a -10°C a degradação da cor começa após 90 dias e se acentua com o passar do tempo. No armazenamento a -20°C a cor aparentemente se mantém. Quanto ao odor, polpas resfriadas a 5°C após 30 dias começam a apresentar degradação do aroma que se intensifica após 60 dias. Nenhuma alteração de odor foi constatada na polpa mantida a -20°C. Na polpa a -10°C, o odor desagradável começa a se manifestar aos 180 dias de armazenamento.

4.4.2.2. Manutenção de ácido ascórbico

As Figuras 4.33 a 4.35 apresentam os resultados da variação do conteúdo de ácido ascórbico com o tempo de armazenamento. A taxa de degradação do material aditivado se mostra uniforme, e menor do que as da polpa com aditivos, e não se conseguiu distinguir diferenças entre os três produtos aditivados.

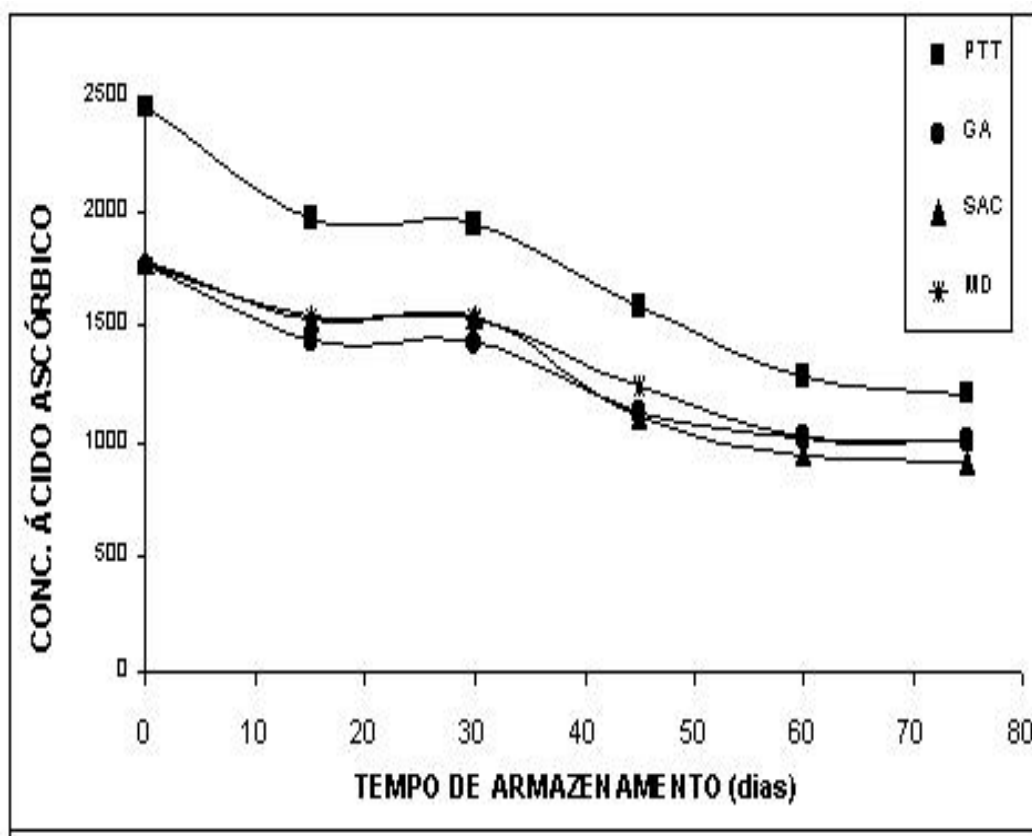


Figura 4.33. Variação do ácido ascórbico na polpa de camu-camu com aditivos, armazenada a temperaturas de 5°C.

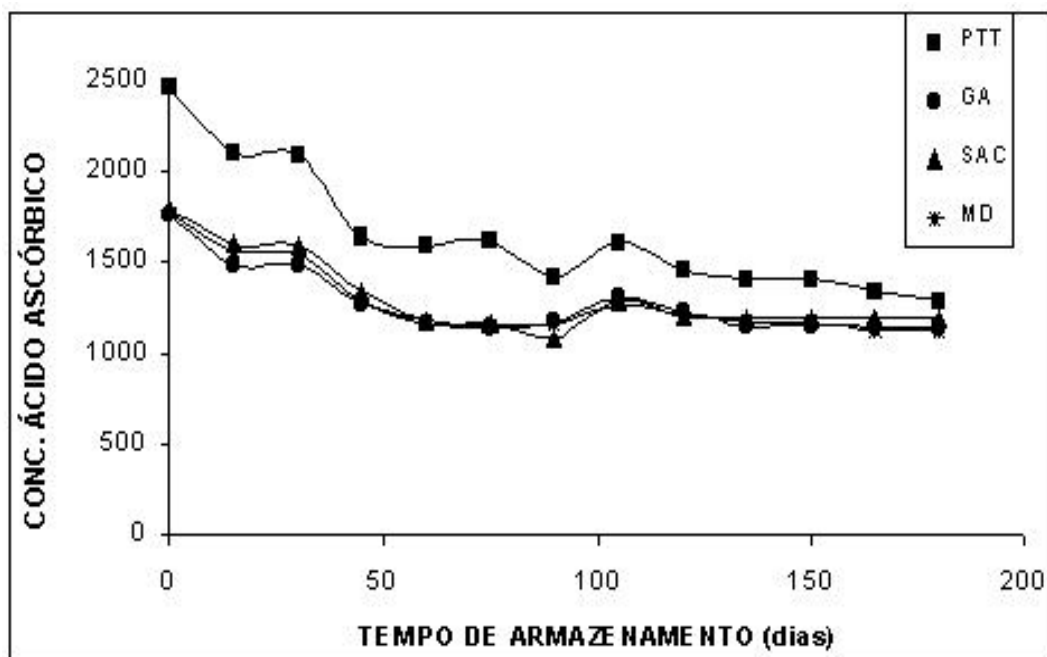


Figura 4.34. Variação do ácido ascórbico na polpa de camu-camu com aditivos, armazenada a temperaturas de -10°C .

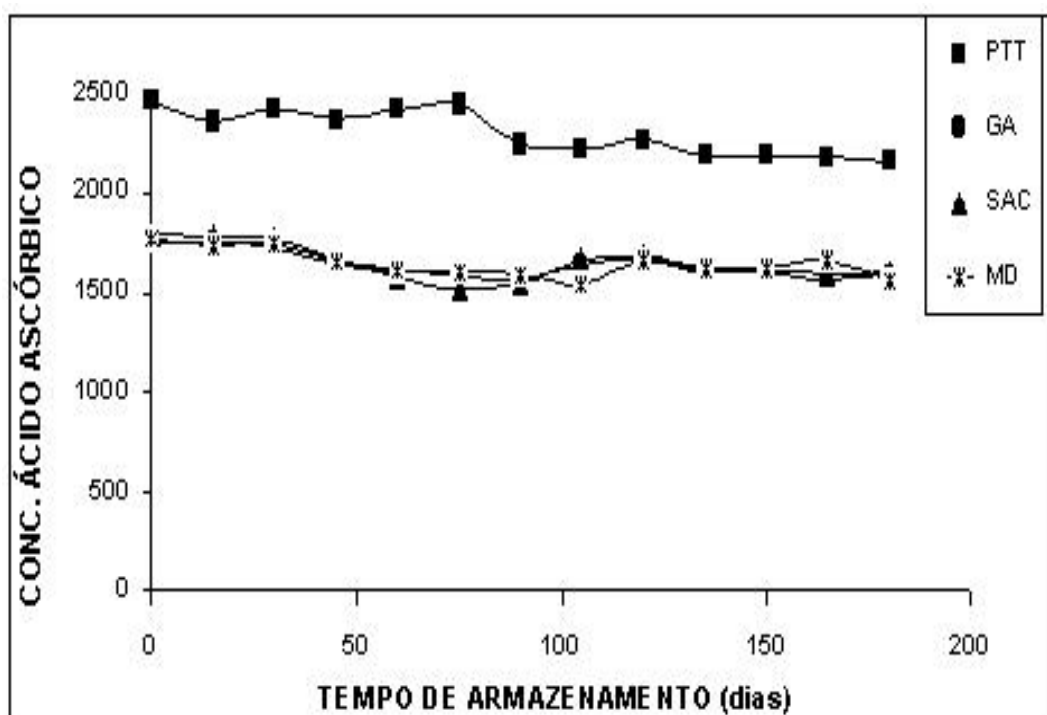


Figura 4.35. Variação do ácido ascórbico na polpa de camu-camu com aditivos, armazenada a temperaturas de -20°C .

Na Tabela 4.20 estão apresentados os percentuais de perda de ácido ascórbico registrada nos mesmos dias de armazenamento otimizados de acordo com os resultados do tratamento térmico (Tabela 4.19), isto é, 45 dias a 5°C, 90 dias a -10°C e 135 dias armazenados a -20°C.

Tabela 4.20. Perdas percentuais de ácido ascórbico durante armazenamento da polpa de camu-camu com e sem aditivos.

Condições de armazenamento	Perda de Vitamina C (%)			
	PTT	GA	SAC	MD
5°C (45dias)	32,5	35,9	37,9	29,9
-10°C (90 dias)	34,2	25,3	29,32	25,4
-20°C (135 dias)	9,2	10,0	10,6	6,9

Comparando-se as perdas de ácido ascórbico da polpa não aditivada das Tabelas 4.20 e 4.19, observa-se uma mesma tendência, embora os valores apresentados na Tabela 4.19 sejam muito maiores. Essa diferença pode ser atribuída a diferenças no processamento, pois as polpas cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.19 foram obtidos com a despulpadeira da planta-piloto enquanto que a Tabela 4.20, com a centrifuga.

Os valores da Tabela 4.20 indicam um comportamento ligeiramente superior da maltodextrina como crioprotetor. Isso pode ser um reflexo de sua Tg', que é mais alta do que as demais. Mas de um modo geral os resultados obtidos com as polpas aditivadas, embora superiores ao da polpa inativada sem aditivos, não apresentaram um ganho que justifique seu uso como proteção no congelamento. No armazenamento a -20°C, as perdas tendem a se igualar, podendo-se concluir, portanto, que em termos de conservação de ácido ascórbico o controle da temperatura de armazenamento é mais importante do que o uso de aditivos.

4.4.2.3. Sólidos Solúveis Totais e pH

A variação de sólidos solúveis totais está apresentada na Figura 4.36 e do pH na Figura 4.37. Pode-se observar que o teor de sólidos solúveis e o valor de pH variam muito pouco com o tempo de armazenamento.

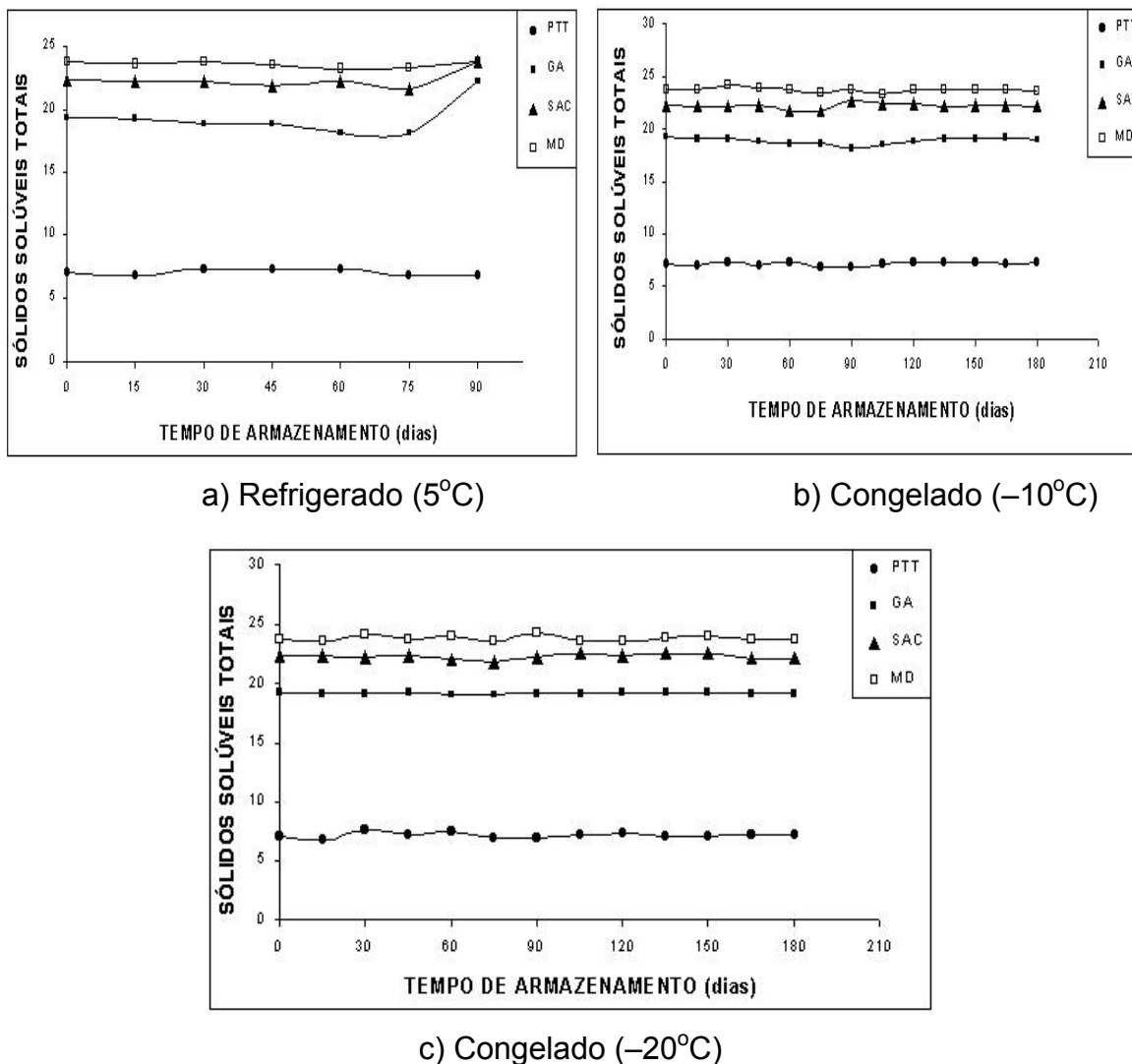


Figura 4.36. Variação de sólidos solúveis na polpa de camu-camu com diferentes aditivos armazenada sob diferentes temperaturas.

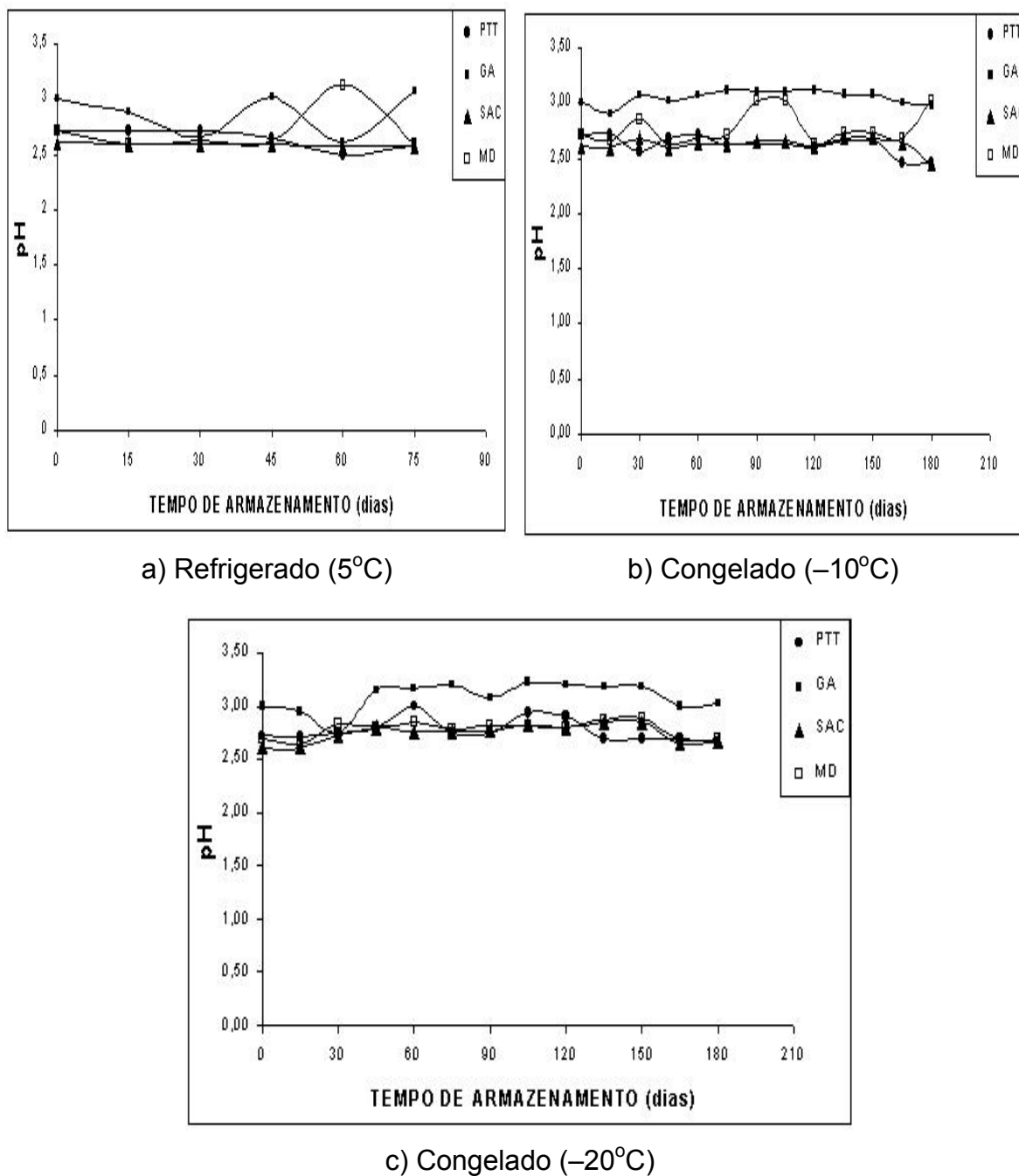


Figura 4.37. Variação do pH da polpa de camu-camu com diferentes aditivos armazenada sob diferentes temperaturas.

4.4.2.4. Cor refletida

No monitoramento do comportamento da cor durante o armazenamento, fez-se a determinação dos fatores a^* , b^* e L^* de forma isolada, como apresentado a seguir.

a) Luminosidade (L^*)

A luminosidade de uma superfície pode variar de $L^*=0$ (preto) a $L^*=100$ (branco). Na Figura (4.38) estão representados os valores médios de L^* das polpas de camu-camu em função do tempo de armazenamento e se observa que a luminosidade variou entre 20 a 40.

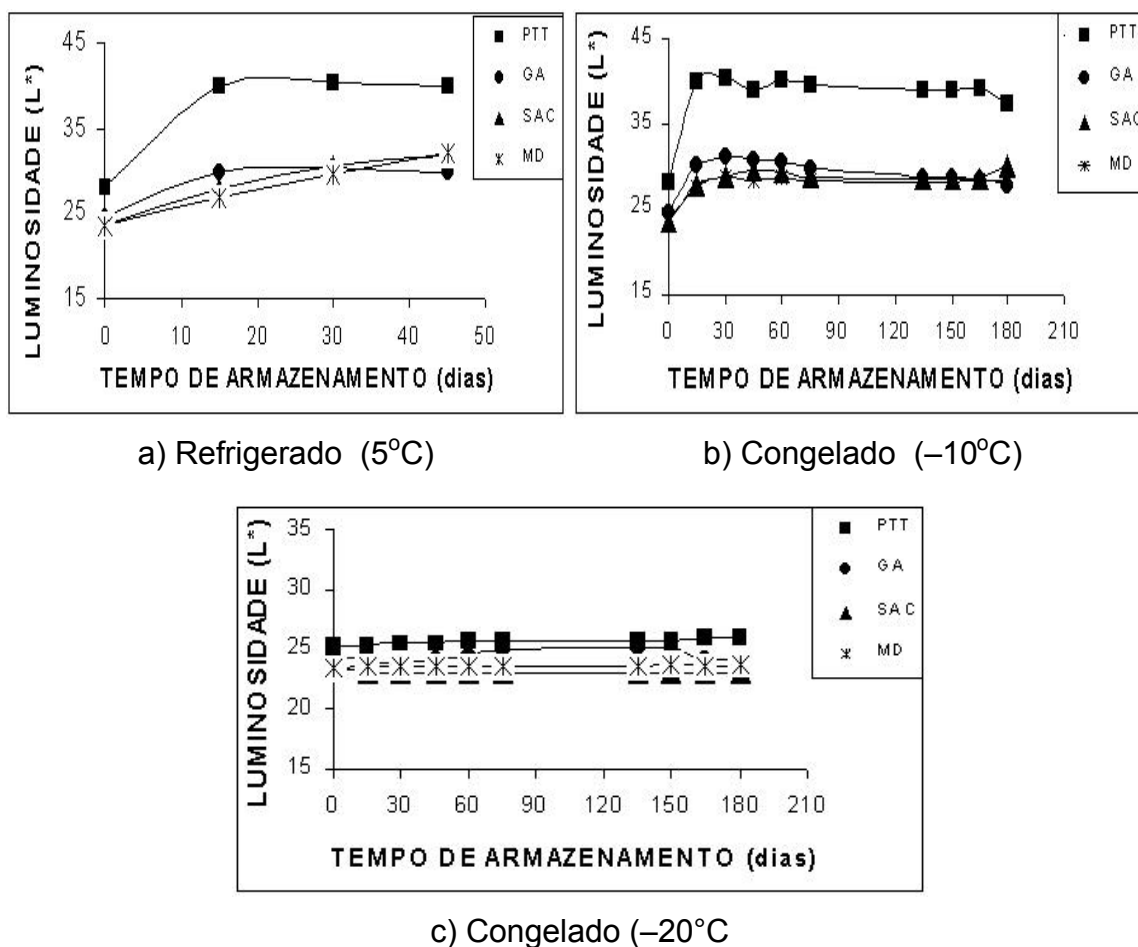


Figura 4.38. Valores do parâmetro luminosidade (L^*) da polpa de camu-camu com diferentes aditivos, durante o armazenamento.

Subjetivamente, a polpa de camu-camu, ao receber os aditivos, intensificou a absorção da cor, apresentando uma aparência mais opaca. Isso se refletiu na medida do L^* , que diminui seu valor em relação ao L^* da polpa sem aditivos.

A variação do L^* com o tempo foi mais pronunciada no armazenamento a 5 e -10°C , do que a -20°C , e mais intensa no produto sem protetores.

Em todas as situações, o valor de L^* aumentou, indicando uma tendência da polpa ficar mais clara, isto é, perder antocianinas. Esse aumento de L^* ocorreu, sobretudo nos primeiros 15 dias de armazenamento.

b) Vermelho (a^*)

O estímulo a^* é o parâmetro da cor mais importante no armazenamento do camu-camu, pois ele mede o vermelho (valores positivos) ou o verde (valores negativos).

A variação da cor vermelha expressa pelo parâmetro a^* está apresentada na Figura 4.39. Observa-se que à temperatura de 5°C todos os produtos exibem uma queda acentuada da cor vermelha com o tempo, sendo que, para a polpa não tratada a perda é de 60% após 45 dias de armazenamento. No armazenamento a -10°C a tendência não está bem definida no primeiro mês de armazenamento, mas após 90 dias, a intensidade do vermelho é um pouco superior aos valores obtidos com 45 dias a 5°C . No armazenamento a -20°C a variação do vermelho é muito pequena em todo o tempo de armazenamento que durou 180 dias.

Soares *et al.* (2001) estudando a degradação da cor em polpa de acerola desidratada encontraram um acréscimo no escurecimento da polpa e eles justificaram que este fato deve-se ao decréscimo do ácido ascórbico, possivelmente consequência do processo de degradação oxidativa caracterizado como escurecimento não enzimático. Muitos autores têm associado o escurecimento em produtos de frutas com pH inferior a 4.0 como sendo

proveniente da degradação do ácido ascórbico, principalmente anaeróbico, que gera produtos como furfural e polímeros escuros (OLIVA *et al.*, 1996).

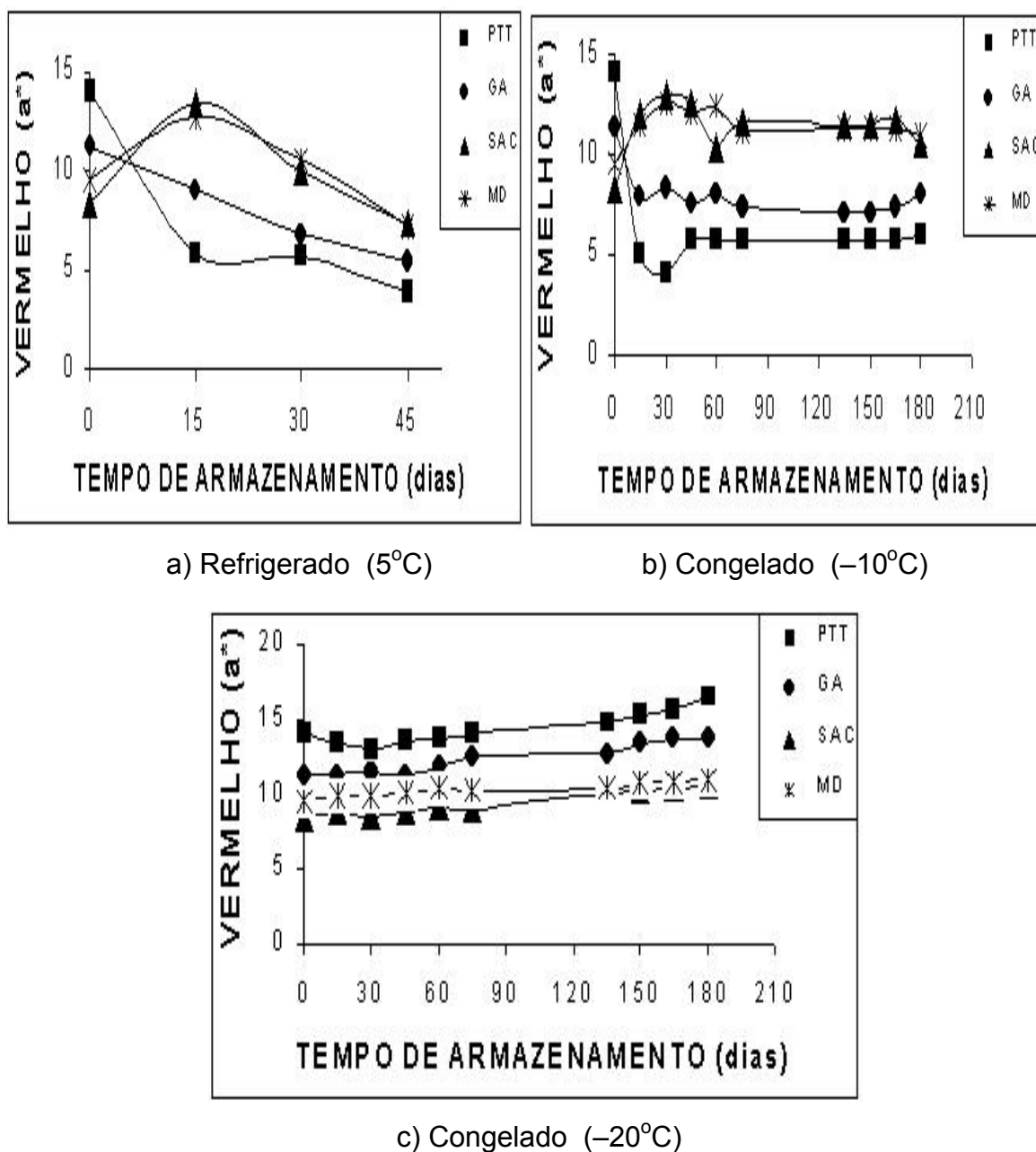
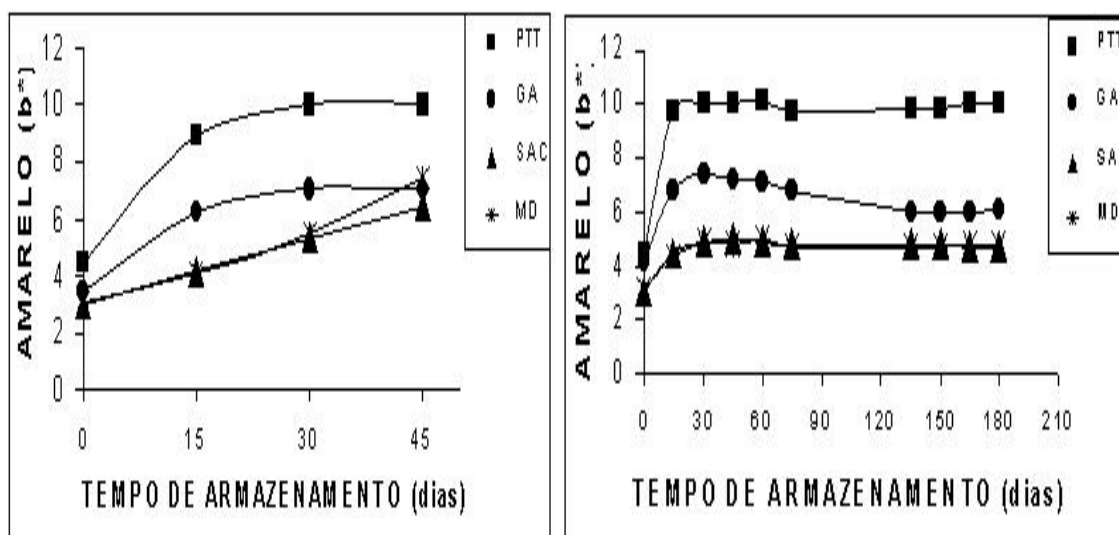


Figura 4.39. Valores de intensidade de vermelho (a^*) da polpa de camu-camu com diferentes aditivos, durante armazenamento.

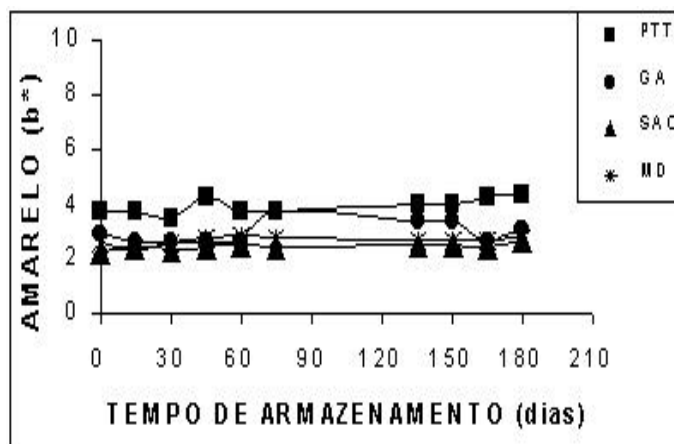
c) Amarelo (b^*)

Valores positivos de b^* lêem o amarelo e valores negativos, o azul. Esse estímulo da cor, portanto, não tem significância direta na característica da polpa de frutas maduras de camu-camu. As medidas de b^* obtidas durante o armazenamento estão apresentados na Figura 4.40, e se observa que as polpas apresentam ligeira cor amarela que tende a se intensificar no período de vida útil, em cada situação estudada a 5°C e -10°C , mas permanece constante a -20°C .



a) Refrigerado (5°C)

b) Congelado (-10°C)



Congelado (-20°C)

Figura 4.40. Valores de intensidade de amarelo (b^*) da polpa de camu-camu, durante armazenamento.

4.4.2.5. Antocianinas

A variação do conteúdo de antocianinas totais, determinado de acordo com a metodologia descrita no Item 3.3.7, está apresentada nas Figuras 4.41 a 4.43 de acordo com as condições de armazenamento de camu-camu. As curvas das figuras apresentam a fração retida de antocianinas em relação ao conteúdo no tempo zero. No armazenamento à 5°C e -10°C, as perdas são consideráveis no primeiro mês de armazenamento e tendem a se estabilizar em um nível em torno de 80% de destruição. Esse comportamento é semelhante ao constatado para a luminosidade e a variação do vermelho. No armazenamento a -20°C o comportamento do conteúdo de antocianinas com o tempo é decrescente para todas as amostras. A perda de antocianinas totais a -20°C independe da presença de crioestabilizantes ou crioprotetores, pois a polpa tratada termicamente se mantém em um patamar quase igual às polpas que receberam aditivos.

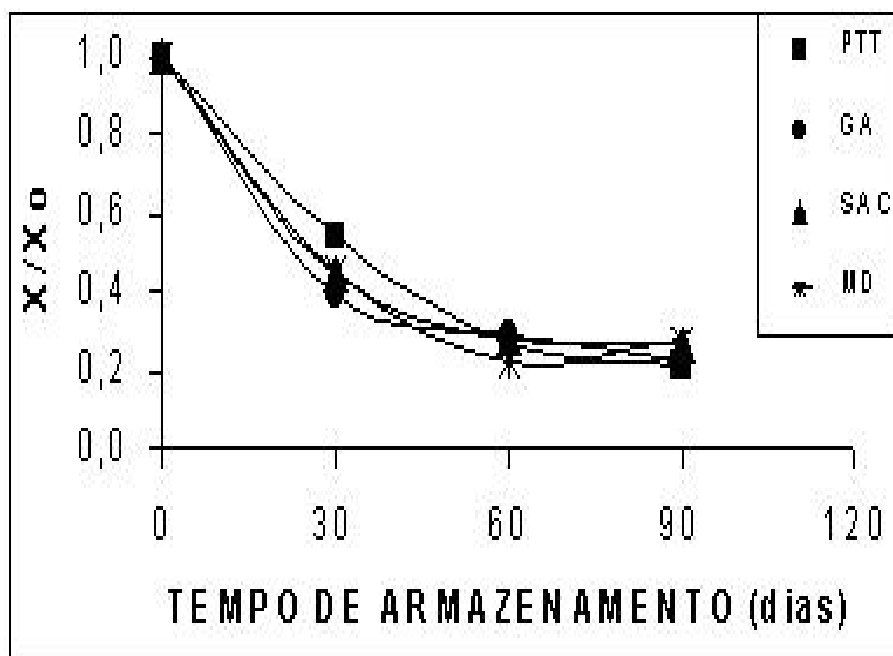


Figura 4.41. Retenção de antocianinas totais na polpa de camu-camu armazenada a 5°C.

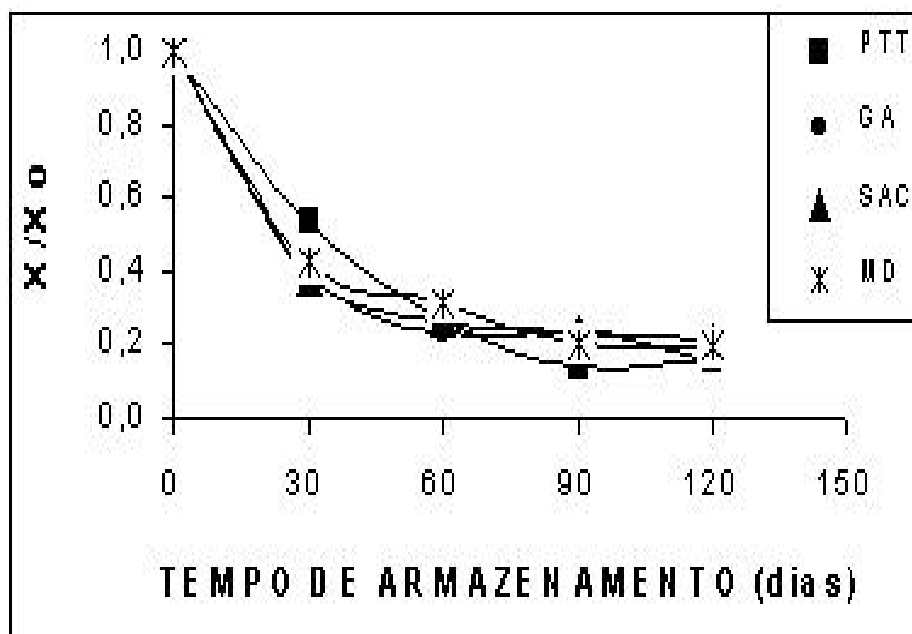


Figura 4.42. Retenção de antocianinas totais na polpa de camu-camu armazenada a -10°C .

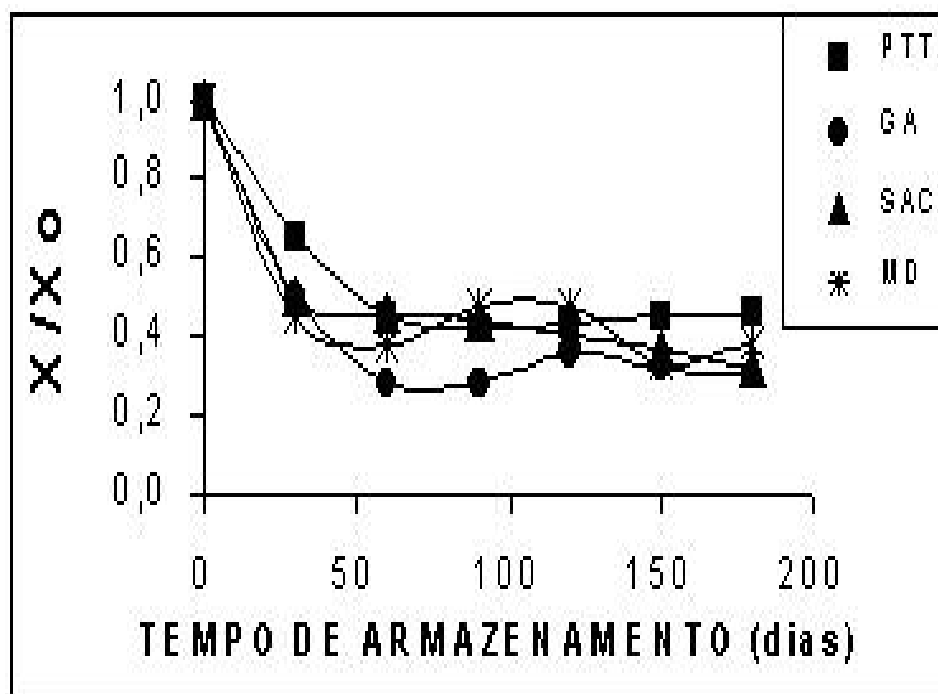


Figura 4.43. Retenção de antocianinas totais na polpa de camu-camu armazenada a -20°C .

As perdas de antocianinas para os diferentes crioprotetores foram muito acentuadas, confirmando-se assim a grande instabilidade desses compostos. Varias pesquisas sobre degradação das antocianinas são encontradas na literatura. Moreno-Alvarez *et al.*, (2002) trabalhando com suco de amora (*Rubus glaucus Benth*) encontraram uma alta estabilidade química, até 9 dias de armazenamento a temperatura de 7°C.

Silva *et al.* (1999) ao armazenarem polpa de acerola, sem tratamento térmico, sob congelamento por seis meses, constataram um percentual de redução de 21,74%. Matsuura (1994) detectou uma redução de 2,79% no teor de antocianinas em suco concentrado de acerola congelado (-18°C) armazenado por 180 dias.

A instabilidade do pigmento na polpa de camu-camu durante o armazenamento pode ser devido à alta concentração de ácidos, sobretudo o ácido ascórbico, pois conforme relatado na Seção 2.2, pois esses dois compostos interagem entre si, acelerando a degradação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

No global, os resultados deste trabalho de pesquisa indicam que a adição de solutos crioprotetores à polpa de camu-camu não implementa a conservação dos fatores de qualidade do produto e apontam para a necessidade de controlar as condições de pré-processamento. Especificamente, os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir:

1. Sobre a polpa de camu-camu:

a) A concentração de ácido ascórbico na casca do camu-camu é no mínimo, é 50% maior do que na sua polpa.

b) A grande variação no teor de vitamina C da polpa de camu-camu encontrada na literatura, é reflexo de diferentes pré-tratamentos que facilitam a lixiviação do ácido ascórbico da casca para a polpa, durante o despulpamento.

c) Os teores de ácido ascórbico na polpa de camu-camu cultivado no Estado de São Paulo (acima de 2500 mg/100g polpa) se inserem na faixa de valores mais altos registrados na literatura para o camu-camu produzido na Amazônia.

d) A concentração de sólidos solúveis, pH, acidez e macro e micro-nutrientes do camu-camu cultivado no Estado de São Paulo são equivalentes às do camu-camu nativo da Amazônia.

e) As polpas não-aditivadas e as formulações contendo crioprotetores tem comportamento reológico acentuadamente pseudoplástico e seguem a Lei da Potência. As polpas pré-tratadas termicamente têm maior pseudoplasticidade e mais consistência do que a não-tratada. Os aditivos têm apenas uma pequena influência na consistência do produto.

f) A condutividade térmica das polpas congeladas com e sem aditivos é fortemente influenciada pela fração de gelo no produto, e, conseqüentemente, pela temperatura e pela presença de aditivos.

g) A polpa de camu-camu na sua concentração natural de 91% de umidade tem uma temperatura de início de congelamento em torno de $-1,5^{\circ}\text{C}$, uma temperatura de início de fusão em torno de $-3,5^{\circ}\text{C}$, e cerca de 0,6 g $\text{H}_2\text{O/g}$ de sólidos não-congeláveis. Sua temperatura de transição vítrea, T_g' , é -58°C .

h) As polpas com aditivos tem temperaturas de início de congelamento e de início de fusão mais baixas, e temperaturas de transição vítrea ligeiramente mais altas.

2. Sobre a inativação enzimática térmica do camu-camu:

a) O tratamento térmico é a etapa mais crítica no processamento da polpa congelada de camu-camu, pois as condições dessa operação irão se refletir no conteúdo de ácido ascórbico, na cor e na consistência da polpa e na manutenção da qualidade durante o armazenamento.

b) A possível degradação do ácido ascórbico provocado pelo aquecimento é compensada pela lixiviação desse nutriente da casca, durante o despulpamento.

c) Quando se usa água em ebulição o tempo de 2 minutos de imersão é adequado para manter a integridade da fruta, facilitar a lixiviação do ácido

ascórbico da casca durante o despolpamento, inibir a hidrólise da pectina, e influir na manutenção da qualidade da polpa.

d) A polpa produzida com camu-camu inativado por 0,5 minutos em água em ebulição tem menos estabilidade do que a polpa que não sofreu tratamento térmico.

e) A temperatura no ponto central do fruto de camu-camu imerso por 2 minutos em água em ebulição não atinge nem a metade da temperatura do banho.

f) O controle do resfriamento das frutas, após o tratamento térmico é tão importante quanto o controle no aquecimento e o tempo de imersão na água gelada deve ser inferior de um minuto para evitar a solubilização de ácido ascórbico e de antocianinas e a degradação física da polpa.

3. Sobre o armazenamento da polpa não-aditivada:

a) Em termos de manutenção de ácido ascórbico a polpa de camu-camu inativado por 2 minutos a 98°C, armazenada sob refrigeração a 5°C tem uma vida útil máxima de 45 dias. Esse valor se amplia para 90 dias quando o armazenamento foi realizado por -10°C e para 135 dias, a -20°C.

b) Subjetivamente os tempos limites baseados na manutenção da aparência da polpa de camu-camu são maiores do que os prazos baseados na degradação do ácido ascórbico.

c) A intensidade da inativação térmica influi decisivamente na manutenção do ácido ascórbico da polpa no armazenamento a 5°C, tem pequena influência no armazenamento congelado a -10°C, e não influência no armazenamento a -20°C.

d) A variação do conteúdo de sólidos solúveis totais, o pH e a acidez é pequena em todas as condições de armazenamento da polpa de camu-camu.

4. Sobre o armazenamento da polpa aditivada:

a) A influência dos três aditivos na conservação dos fatores de qualidade não mostrou diferenças significativas.

b) Com relação à conservação de ácido ascórbico, o comportamento da polpa aditivada com criprotetores foi semelhante a da polpa não-aditivada, sobretudo no armazenamento a -20°C .

c) Não houve variação significativa em sólidos solúveis totais, pH e °Brix durante o armazenamento.

d) A degradação das antocianinas é intensa nos primeiros 30 dias de armazenamento em todas as formulações e em todas as condições. Após esse prazo, a retenção se mantém entre 20 a 30% do conteúdo inicial no armazenamento a 5 e a -10°C , e em torno de 40% no armazenamento a -20°C .

e) Esse comportamento das antocianinas não é reproduzido pela cor refletida. A luminosidade e a cor vermelha se mantêm no armazenamento a -20°C , sofre leve descoloração a -10°C e a 5°C ocorre um intenso esmaecimento do vermelho (L^* aumenta, b^* diminui).

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a inativação enzimática com vapor saturado e o uso de ar frio para o resfriamento assim como a introdução de uma etapa de pré-moagem do material antes do despulpamento.
- Avaliar a estabilidade microbiológica da polpa
- Avaliar processos de concentração da polpa.
- Determinar propriedades termofísicas (condutividade térmica, difusividade térmica, calor específico, densidade e temperatura de início de congelamento), com polpas de diferentes conteúdos de umidades.
- Estudar o aproveitamento dos resíduos gerados pelo processamento da fruta.
- Avaliar os efeitos da radiação gama na qualidade pós-colheita e conservação da fruta do camu-camu.

CAPITULO 7

BIBLIOGRAFIA

ABLETT, S.; IZZARD, M. J.; LILLFORD, P. J. Differential scanning calorimetric study of frozen sucrose and glycerol solutions. *Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions*, v. 88, p. 789-794, 1992.

ABREU-JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; GIMENES, H. M. F.; RIBEIRO, A. C. S. Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras agronômicas por ICP-ORS-MS, Congresso de Biofertilidade, *FERTBIO*, Bonito, 2006.

ADAMS, J. B. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidine. I. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of Science and Food Agriculture*, v. 24, p. 747-750, 1973.

AKDOGAN, H.; McHUGH, T. H. Flow characterization of peach products during extrusion. *Journal of Food Science*, v. 65, n. 3, p. 471-475, 2000.

ALBRECHT, J. A.; SCHAFER, H. W.; ZOTTOLA, E. A. Sulfhydryl and ascorbic acid relationships in selected vegetables and fruits. *J. Food Sci.* v. 56, p. 427-430. 1991.

ALVES, R. E.; FILGUEIRAS, H. A. C.; MOSCA, J. L.; MENEZES, J. B. Brazilian experience on the handling of acerola fruits for international trade: harvest and postharvest recommendations, *ISHS Acta Horticulturae* 485: International Symposium Effect of Pre- Postharvest Factors in Fruit Storage, 1999.

ALVES, R. E.; BORGES, M. F.; MOURA, C. F. H. Camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaughn)). In: Alves, R.E., Filgueiras, H.A.C., Moura, C.F.H. *Caracterização de frutos nativos da América Latina*. Jaboticabal, FUNEP, p. 23-26. 2000.

ANDERSEN, A. B.; SKIBSTED, L. H. Glass transitions of freeze-concentrated aqueous solution of ascorbic acid as studied by alternating differential scanning calorimetry. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. v. 31, p. 69-73, 1998.

ANDRADE, J. S. Curvas de maturação e características nutricionais do camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) cultivado em terra firme na Amazônia Central Brasileira. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 127p. Dissertação (Doutorado).

ANGUIZ, R. *Estrategias para el mejoramiento genético del camu camu (Myrciaria dubia HBK) en la amazonía Peruana.* - EcoPortal.net/<http://www.ecoport.net/content/view/full/21089>, 2006.

ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. *Aditivos em alimentos*. Campinas: Editora da UNICAMP, 178 p. 1984.

AOAC, *Official Methods of Analysis*, 15 ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, EUA, 1984.

ARAGÃO, C. G.; IKEGAKI, M.; SATO, H.; OLIVEIRA, I. M.; PARK, Y. K. Determination of ascorbic acid concentration in acerola and camu-camu fruits juice by ascorbate oxidase method. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v.16, n. 2, p. 175-6, 1996.

ARAÚJO, J. M. A. *Química de alimentos: teoria e prática*. Viçosa: UFV, p. 279-295. 1995.

ARÉVALO, R. P. *Manutenção dos atributos de qualidade do camu-camu (Myrciaria dubia H.B.K. (Mc Vaugh)) desidratado, durante armazenamento*. Faculdade de Engenharia Química (Universidade Estadual de Campinas)-UNICAMP, 2002, 96p. Dissertação (Mestrado).

ARÉVALO, R. P.; KIECKBUSCH, T. G. *Manutenção de fatores de qualidade da polpa de camu-camu (Myrciaria dubia H.B.K. (Mc Vaugh)) desidratada, durante armazenamento*. CD-Rom, 30-Enemp, USFCar, São Carlos, 2002.

ARÉVALO, R. P.; KIECKBUSCH, T. G. *Concentración de ácido ascórbico en frutos de camu-camu (Myrciaria dubia H.B.K. (Mc Vaugh)) provenientes de diferentes regiones de São Paulo*. CD-Room, CIBIA-V, Puerto Vallarta-Jalisco-México, 2005b.

ARÉVALO, R. P.; KIECKBUSCH, T. G. *Tiempo de vida útil de la fruta de camu-camu (Myrciaria dubia H.B.K. (Mc Vaugh)) almacenado a diferentes temperaturas*. CD-Room, CIBIA-V, Puerto Vallarta-Jalisco-México - 2005a.

ARÉVALO, R. P.; KIECKBUSCH, T. G. Viscosidade de la pulpa de camu-camu (*Myrciaria dubia*) *in natura* y con pré-tratamiento térmico. CD-Room, XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Buenos Aires-Argentina, 2006.

ARÉVALO, R. P.; ROMERO, L. M. P.; ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Secagem e armazenamento da casca de camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. (Mc Vaugh) e levantamento de isoterma de adsorção. CD-Rom, XII COBEQ, NATAL-RN, 2002.

ASKAR, A.; TREPTOW, H. *Quality assurance in tropical fruit processing*, Ed. Springer-Verlag, 238 p. 1993.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS, *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 17, p. 385–396, 2004.

BAHÇECİ, K. S.; SERPEN, A.; GÖKMEN, V.; ACAR, J. Study of lipoxygenase and peroxidase as indicator enzymes in green beans: change of enzyme activity, ascorbic acid and chlorophylls during frozen storage. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 187-192, 2005.

BAI, Y.; RAHMAN, M. S.; PEREIRA, C. O.; SMITH, B.; MELTON, L. D. State diagram of apple slices: glass transitions and freezing curves. *Food Research International*, v. 34, p. 89-95, 2001.

BANA, F.C. Instituto de metabolismo e nutrição http://www.nutricaoclinica.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=102&Itemid=50; acesso 31 de julho de 2007.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. IBARZ, A.; PELEG, M. Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revisión. *Alimentaria*, p. 39-89, 1993.

BARBOSA-CANOVAS, G. V.; VEJA-MERCADO, H. *Dehydration of food*, Chapman & Hall, EUA, 330p. 1996.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An Introduction to rheology*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam: 199p. 1989.

BELLET, D.; SENGELIN, M.; THIRRIOT, C. Determination des proprietes thermophysiques de liquids non-newtoniens a l'aide d'une cellule a cylindres coaxiaux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 18, p. 1177- 1187, 1975.

BIRCH, A. E.; FENNER, G.P.; WATKINS, R.; BOYD, L.C. Antioxidant properties of evening primrose seed extracts. *J. Agric. Food Chem.*, v. 49, p. 4502-4507, 2001.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N. *Transport Phenomena*. Jhon Wiley & Sons Inc. EUA, 780 p. 1960.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. *Introdução à química dos alimentos*. 2. ed., São Paulo: Varela, 1992.

BOBBIO, F. O.; DRUZIAN, J. I.; ABRÃO, P. A.; BOBBIO, P. A.; FADELLI, S. Identificação e quantificação das antocianinas do fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*) Mart. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* v. 20, n.3, p. 388-390, 2000.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Pigmentos naturais. In: BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O.(Ed.) *Introdução à Química de Alimentos*. São Paulo: Varela, Cap. 6, p. 191-232. 1995.

BRANCO, A. G.; GASPARETTO, C. A. Aplicação da metodologia de superfície de respostas para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura. *Cienc. Tecnol. Aliment.* V. 23, p. 166-171, 2003.

BRENNA, O. V.; PAGLAIRINI, E. Multivariate analyses of antioxidant power and polyphenolic composition in red wines. *J. Agric. Food Chemistry*, v. 49, p. 5797-5808, 2001.

BROUILLARD, R. Chemical structure of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. (Ed.) *Anthocyanins as food colors*. Academic Press, New York, p. 1-39. 1982.

CABRAL, M. F. P.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F. Comportamento reológico da polpa e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) peneirada, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 37-40, 2002.

CAMACHO, M. M.; MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Stability of whipped dairy creams containing locustbean gum / λ -carrageenan mixtures during freezing-thawing processes. *Food Research International*, v. 34, p. 887-894, 2001.

CAMARGO, R. *Tecnologia de produtos agropecuários*. Nobel, São Paulo: 310p. 1984.

CANO, P.; MARIN, M. A.; FÚSTER, C. Effects of some thermal treatments on polyphenoloxidase and peroxidase activities of banana (*Musa cavendishii*, var. *enana*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 51, p. 223-231, 1990.

CARVALHO, A. V.; LIMA, L. C. O. Qualidade de kiwis minimamente processados e submetidos a tratamento com ácido ascórbico, ácido cítrico e cloreto de cálcio, *Pesq. Agrop. Bras.* v. 37, p. 679-685, 2002.

CARVALHO, J. T. de; GUERRA, N. B. Efeitos de diferentes tratamentos técnicos sobre as características do suco de acerola. In: SÃO JOSÉ, A.R.; ALVES, R.E. Produção e mercado, Vitória da Conquista – BA, p. 96-101. 1995.

CEDECAM, http://www.cedecam.org/camucamu_informacion.htm, acesso 15/12/2006.

CEPEDA, E.; HERMOSA, M.; LLORENS, F.; VILLARÁ, M. C. Rheological behaviour of blueberry cloudy juice (*Vaccinium corymbosum* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, v. 37, p. 271-276, 2002.

CHAOVANALIKIT A.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins and polyphenolic composition of fresh and processed cherries. *J. Food Sci.* v. 69: p, 73-83, 2004.

CHEN, X. D.; CHEN, P. Freezing of aqueous solution in a simple apparatus designed for measuring freezing point. *Food Research International*, v. 29, p. 723-729, 1996.

CHITARRA, M. I.; CHITARRA, A. D. *Pós colheita de frutos e hortaliças, fisiologia e manuseio*, Lavras, ESAL/FAEPE, 293 p. 1990.

CHOI, Y. H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 39, p. 801-805, 2004.

CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: Lemauguer, M.; Jelen, M. *Food Engineering and Process Applications*. p. 93-101, 1986.

COGNE, C.; ANDRIEU, J.; LAURENT, P.; BESSON, A.; NOCQUET, J. Experimental data and modeling of thermal properties of ice creams. *J. Food Engineering*, v.58, n. 4, p. 331-341, 2003.

CONN, E. E.; STUMPF, P. K. *Introdução à Bioquímica*. Edgard Blücher, São Paulo, 477 p. 1975.

COSTA, C.T.; HORTON, D.; MARGOLIS, S.A. *J. Cromatogr.* 881, p. 403-410, 2000.

DERGAL, S. B. *Química de los alimentos*. 3. ed. Longman de México, p. 388-397. 1993.

DIB TAXI C. M. A.; DE MENEZES, H. C.; SANTOS, A. B.; GROSSO, C. R. F. *Study of the microencapsulation of camu-camu (Myrciaria dubia) juice*, *J. Microencapsulation*, v. 20, p. 443-448, 2003.

DIB TAXI, A. M. C. *Suco de camu-camu (Myrciaria dubia) microencapsulado obtido através de secagem por atomização*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, P. 166, 2001. Dissertação (Doutorado).

DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Cinética da inativação enzimática da polifenoloxidase e da peroxidase durante o processamento contínuo de purê de banana (*Musa cavendishii*, Lamb.). <http://pgi.poli.usp.br/lea/docs/cbcta2004b.pdf>, acesso 4/05/2007.

DONHOWE, D. P.; HARTEL, R. W. Recrystallization of ice during bulk storage of ice cream. *International Dairy Journal*, v. 6, p. 1191-1208, 1996.

DUCKWORTH, R. B. Differential thermal analysis of frozen food systems. I the determination of unfreezable water. *Journal of Food Technology*. v. 6, p. 317-327, 1971.

ESTEVE, M.; FARRE, R.; FRIGOLA, A. Changes in ascorbic acid content of green asparagus during the harvesting period and storage. *J. Agric. Food Chem.* v. 43, p. 2058-2061, 1995.

FEITOSA, T.; MUNIS, C. R.; BASTOS, M. S. R.; OLIVEIRA, S. Perfil microbiológico de frutas produzidas e comercializadas no estado do Ceará e Rio Grande do Norte. In: *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, p. 15, Poços de Caldas. *Livro de Anais*. 1996.

FELLOWS, P. J. *Food processing technology: Principles and Practice*. 2 ed. Wood Head Publ. Inglaterra, 2000.

FENNER-NETO, J. Desenvolvimento de métodos de análise de ácido ascórbico em diferentes matrizes de interesse farmacêutico. Monografia de conclusão de curso, Farmácia-Uniderp, 2001.

FERNANDEZ, F. A prática do congelamento. *Revista Padaria*, 2000. ed. 34, p. 58, 1999.

FIEAM - Federação das Indústrias do Estado do Amazonas. Camu-camu, <http://www.fieam.org.br/invest/camu-camu.htm>, acesso no 21/12/2006.

FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; MARTUCCI, E. T. Alterações de cor da acerola em pó sob condições controladas, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.7, n.1, p.49-57, 2005.

FORNI, E.; SORMANI, A.; SACLISE, S.; TORREGGIANI, D. The influence of sugar composition on the color stability of osmodehydrofrozen intermediate moisture apricots. *Food Research International*, v. 30, p. 87-94. 1997.

FRANCIS, F. J. Analysis of anthocyanins. In: *Anthocyanins of food colors*. P. MARKAKIS (Ed). Academic Pres Inc. p. 182-205, 1982.

FRANCIS, F. J. Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 28, n. 4, p. 273-314, 1989.

FREITAS, A.A. *Reatividade química e fotoquímica de antocianinas em sistemas organizados*. Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química, 210, p. 2005. Dissertação (Doutorado).

FREITAS, C. A. D.; MAIA, G. A.; COSTA, J. M. C.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUZA, P. H. M; FERNANDEZ, A. G. Estabilidade dos carotenoides, antocianinas e vitamina C presentes no suco tropical de acerola (*malpighia emarginata* dc.) adoçado envasado pelos processos *hot-fill* e asséptico, *Ciênc. Agrotec.*, Lavras, v. 30, n. 5, p. 942-949, 2006.

GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Influence of fluid concentration on freezing point depression and thermal conductivity of frozen orange juice, *International Journal of Food Properties*, v. 6, p. 543-556, 2003.

GIL, E. S. Manual Farmacotécnico de Controle e Aplicação de Excipientes, Campo Grande, Editora Uniderp, 268p, 2003.

GOFF, H. D.; SAHAGIAN, M. E. Glass transitions in aqueous carbohydrate solutions and their relevance to frozen food stability. *Termochimica Acta.*, v. 280/281, p. 449-464, 1996.

GOFF, H. D.; VERESPEJ, E.; JERMANN, D. Glass transitions in frozen sucrose solutions are influenced by solute inclusions within ice crystals, *Thermochimica Acta*, v. 399, p. 43- 55, 2003.

GRANER, M.; FONSECA, H.; MONTENEGRO, T. L. N. Retenção de ácido ascórbico na elaboração de geléia de goiaba (*Psidium guayava* L.) a partir de polpa enlatada. *O Solo*, Piracicaba, n. 1, p. 61-63,. 1977.

GRATZEK, J. P.; TOLEDO, R. T. Solid food thermal conductivity determination at high temperatures. *J. Food Engineering*. v.58, n. 4, p. 908-913, 1993.

GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, temperature an glucose addition on flow behaviour of fruit purees: II. Peach, papaya and mango purées. *Journal of Food Engineering*, v. 37, p. 77- 101, 1998.

GUERRERO, S.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Folow behavior of processed banana purée. *Food Science and Technology International*. v. 3, p. 103-111. 1997.

GUIJA, H.; TRONCOSO, L.; GUIJA, E. Propriedades prooxidantes del camu-camu (*Myrciaria dubia*), *Revista Fac. Méd.* v. 66, n. 4, 2005.

HAIYING, W.; SHAOZHI, Z.; GUANGMING, C. Experimental study on the freezing characteristics of four kinds of vegetables, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie - LWT*, v. 40, p. 1112–1116, 2007.

HELDMAN, D. R. Food properties drying freezing. *Food Technology*, v.36, n. 2. p. 92-96, 1982.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. *Journal of Texture Studies*. v.2, n. 4. p. 393-418, 1971.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 71, part C, p. 139-179, 1993.

HONG, V.; WROLSTAD, R. E. Characterization of anthocyanin containing colorants and fruit juices by HPLC/Photodiode array detection. *J. Agric. Food Chem.* v. 38, p.689-708, 1990.

HUNGENHOLTZ, J.; SMID, E. J. Nutraceutical production with food-grade microorganisms. *Current Opinion in Biotechnology*. v. 13, p. 497-507, 2002.

INCROPERA, F. P.; DeWITT, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 3 ed. John Wiley & Sons, New York, 1990.

INPA, Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA)-Coordenação de Pesquisas em Ciência Agrônomicas (CPCA), camu-camu, <http://www.inpa.gov.br/camu-camu.html>, acesso 12/08/2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. V. 1, 3ª ed. São Paulo: Inst. Adolfo Lutz, 533 p. 1985.

ITO, A. P. *Determinação de condutividade e difusividade térmica de grãos de soja*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Agrícola, 99 p. 2003. Dissertação (Mestrado).

JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. (Eds.) *Natural Food Colorants*. 2 ed. Londres: Chapman & Hall, p. 245-309. 1996.

JUSTI, K. C.; VISENTAINER, J. V.; SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M. Nutritional composition and vitamin C stability in stored camu-camu (*Myrciaria dubia*) pulp. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, v.50, n.4, p. 405-408, 2000.

KHALLOUFI, S.; EL MASLOHI, Y.; RATTI, C. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of Food Science*, v. 65, n. 5, p. 842-848, 2000.

KIRBY, C. J.; WHITE, C. J.; RIGBY, N.; COXON, D. T.; LAW, B. A. Stabilization of ascorbic acid by microencapsulation in liposomes, *International Journal of Food Science and Technology*, v. 26, p. 437-449, 1991.

KIRCA, A.; ÖZKAN, M.; CEMEROGLU, B. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry*, v. 97, p. 598-605, 2006.

KLEIN, B. P.; PERRY, A. K. Ascorbic acid and vitamin A activity in selected vegetables from different geographical areas of the United States. *J. Food Sci.* v. 47, p. 941-945. 1982.

KUMCUOGLU, S.; TAVMAN, S.; NESVADBA, PAUL.; HAKKI TAVMAN, I. Thermal conductivity measurements of a traditional fermented dough in the frozen state, *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 1079-1082, 2007.

LABUZA, T. P. *Shelf-life dating of foods*. Food & Nutrition Press Inc.; Westport, Connecticut, USA, 1982.

LEES, R. Food analysis and quality control methods for the food manufacturer and buyer. Leonard Hill Books, London, 1975. 245p.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de bioquímica*. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 839p. 1995.

LEVI, G.; KAREL, M. Volumetric shrinkage in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. *Food Research International*, v. 28, p. 145-151, 1995.

LEVINE, H.; SALDE, L. Glass transitions in foods. In: SWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R. W. *Physical Chemistry of Foods*, 1 ed. Marcel Dekker, New York, p. 83-221, 1992.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products. *Carbohydrate Polymers*, v. 6, p. 213-244, 1986.

LEVINE, H.; SLADE, L. Cryostabilizations technology: Thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems. In: HALWALKAR, V. R., MA, C.Y. *Thermal Analysis of Foods*. 1 ed. Elsevier Applied Science, New York, p. 221-305, 1990.

LILEY, P. E. Thermophysical properties of ice/water/steam from -20°C to 50°C, *The International Journal of Mechanical Engineering Education*, v. 33, p. 45-50. 2005.

LONGO, L.; VASAPOLLO, G. Extraction and identification of anthocyanins from *Smilax aspera* L-berries. *Food Chemistry*, v. 94, p. 226-231, 2006.

LOPES, M. S.; LOPES, N. E. C.; GOMES, E. R. S.; PEREIRA, N. C. Análise de minerais no suco de acerola ultrafiltrado e concentrado por osmose inversa, *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, UNICAMP-FEQ, 2005.

LU, Q.; ZOGRAFI, G. Properties of citric acid at the glass transition. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 86, n. 12, p. 1378, 1997.

MAEDA, R. N.; PANTOJA, L.; YUYAMA, L. K. O.; CHAAR, J. M. Determinação da formulação e caracterização do néctar de camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh), *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, p. 70-74, 2006.

MAEDA, R. N.; ANDRADE, J. S. Aproveitamento do camu-camu (*Myrciaria dubia*) para produção de bebida alcoólica fermentada, *Acta amazônica*, v. 33, p. 489-498, 2003.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade, *B.CEPPA*, Curitiba, v. 24, p. 59-82, 2006.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 25, p. 659-664, 2005.

MALIEN-AUBERT, C.; DANGES, O.; AMITO, M. J. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intramolecular and intermolecular copigmentation. *J. Agric. Food Chem*, v. 49, p. 170-176, 2001.

MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. In: MARKAKIS, P. (Ed.) *Anthocyanins as food colors*. Academic Press, New York, p. 163-180. 1982.

MATSUURA, F. C. A. *Processamento e características do suco integral e concentrado congelado de acerola*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 141 p, 1994. Dissertação (Mestrado).

MATTIO, F.; MATUDA, T. G.; TADINI, C. C. Construção de uma sonda linear de aquecimento para determinação da condutividade térmica da massa de pão congelada, *PIC-EPUSP* N°3, 2006.

MATUDA, T. G. *Análises térmica de massa de pão francês durante o processo de congelamento e descongelamento: otimização do uso de aditivos*. Escola Politécnica de São Paulo, Faculdade de Engenharia Química, 142 p. 2004. Dissertação (Mestrado).

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, v. 25, p. 207-225, 1987.

MAZZA, G.; MINIATI, E. Introduction, Chapter 1. In G. Mazza, & E. Miniati (Eds.), *Anthocyanins in fruit, vegetables and grains*, (p.1–23). Florida, EUA, CRC Press. 1993.

MEIRA, M. de O. B. A vitamina C e a sua relação com a saúde. In: SÃO JOSÉ, A. R.; ALVES, R. E. *Acerola no Brasil: produção e mercado*. Vitória da Conquista: UESB/DFZ, p. 1-2. 1995.

MELO, E. A.; GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. *Bol. SBCTA*. Campinas, v. 36, n. 1, p. 1-11, 2002.

MELO, R. As antocianinas da batata doce (*Ipomoea batatas* (L.)Lam), e as suas propriedades antioxidantes e antimutagênicas, Documento de informação, acesso, 29/05/2007.

<http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/docinf/main/Trabalhos%20DI%20PDF/Ricardo%20M%20Monografia.pdf>

MILES, C. A.; VAN BEEK, G.; VEERKAMP, C. H. Calculation of thermophysical properties of foods. In *Physical Properties of Foods*; Jowitt, R., Escher, F., Hallström, B., Meffert, H.F.Th., Spiess, W.E.L., Vos, G., Eds.; Applied Science Publishers: London and New York, 1983; p. 269-312.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice: mathematical treatment. *Journal of Food Textures Studies*, v. 3, p. 69-79, 1972.

MOORE, W. J. *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, 4th ed. 1972, EUA.

MORAES, F. P.; COLLA, L.M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. *Revista Eletrônica de Farmácia* Vol 3(2), p. 109-122, 2006.

MORAGA, G.; MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water sorption isotherm and glass transitions in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, v. 62, p. 315-321, 2004.

MORENO-ALVAREZ, M. J.; MATOS, A. V.; LÓPEZ, E.; BELÉN, D. Estabilidad de antocianinas em jugos pasteurizados de mora (*Rubus glaucus* Benth). *ALAN*, v. 52, n. 2, Supl. 2, 2002.

NOGUEIRA, R. J. M. C.; MORAES, J. A. P. V.; BURITY, H. A.; JUNIOR, J. F. S. Efeito do estágio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola, *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v. 37, n. 4, p. 463-470, 2001.

OLIVA, P. B. *Estudo do armazenamento da acerola in natura e estabilidade do néctar de acerola*. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 103P, 1995. Dissertação (Mestrado).

OLIVA, P. B.; MENEZES, H. C.; de FERREIRA, V. P. Estudo da estabilidade do néctar de acerola. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v.16, p. 228-232, 1996.

OLIVEIRA, A. L.; BRUNINI, M. A.; SALANDINI, C. A. R.; BAZZO, F. R. Physico chemical characteristics of 'Sabara' jaboticaba provenients of different regions of cultivation, *Rev. Bras. Frutic.* v. 25 no.3 Jaboticabal, 2003.

OLIVEIRA, S. D.; CAMARGO, D.; MACHADO, P. P.; BORGES, S. V. Condutividade térmica do suco de laranja, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.3, n.1, p.101-104, 2001.

PELLEGRINI, D. H.; VIDAL, J. R. M.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (*Keitt*) e abacaxi (*Pérola*). *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online]. v. 20, p. 128-131, 2000.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico de mel da abelha urucu (*Melipona scutellaris*, L.), *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 5, p. 179-186, 2003.

PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZALEZ-SAN JOSÉ, Ma. Polyphenols and color variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade, *Food Chemistry*. v. 96, p. 197–208, 2006.

PETERS, C. M.; VÁSQUEZ, A. Estudios ecológicos de camu-camu (*Myrciaria dubia*), producción de frutos en poblaciones naturales. *Acta Amazônica*, (volume único): p. 161-174, 1986/1987.

PILAR-CANO, M.; ANCOS, B.; LOBO, G. Peroxidase and polyphenoloxidase activities in papaya during postharvest ripening and after freezing/thawing. *Journal of Food Science*, v. 60. p. 815-817, 1995.

PLANTAS MEDICINAIS, http://ci-67.ciagri.usp.br/pm/ver_1pl.asp?f_cod=176, acesso 31 de julho de 2007.

PRADO, M. E. T.; CHANDRA, P. K.; BICALHO, U. O. Desenvolvimento de um modelo matemático para estimar a degradação da vitamina C durante armazenamento de alimentos de umidade intermediária. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* v. 15, p. 138-143, 1995.

RAO, M. A.; ANANTHESWARAN, R. C. Rheology of fluids in food processing. *Food Technology*, New York, v. 36, n. 2, p. 116-126, 1982.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. *Engineering Properties of Foods*, New York, Marcel Dekker, 1986.

REID, D. S. Fundaments physicochemical aspects of freezing. *Food Technology*, v. 37, n.1, p. 110-115, 1983.

REINHARDT, D. H.; MEDINA, V.M.; CALDAS, R. C.; CUNHA, G. A. P. ESTEVAM, R. F. H. Gradientes de qualidade em abacaxi pérola em função do tamanho e do estágio de maturação do fruto, *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 3, p. 544-546, 2004.

RENAUD, T.; BRIERY, P.; ANDRIEU, J.; LAURENT, M. Thermal Properties of food materials in the frozen state, *Journal of Food Engineering*, v. 15, p. 83-97, 1992.

RESENDE J. V.; SILVEIRA JR, V. Medidas da condutividade térmica efetiva de modelos de polpas de frutas no estado congelado. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, n. 2, p. 177-183, 2002.

RESENDE, J. V. Redução de danos de congelamento em frutos de melão utilizando substâncias crioprotetoras de concentração e origens diversos, Faculdade de Ciências de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, 136 p. 1995. Dissertação (Mestrado).

REYNERTSON, K. A.; WALLACE, A. M.; ADACHI, A.; GIL, R. R.; YANG, H.; BASILE, M. J.; D'ARMIENTO, J.; WEINSTEIN, I. B.; KENNELLY, E. J. Bioactive depsides and anthocyanins from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*), *J. Nat. Prod.* v. 69, p. 1228-1230, 2006.

RIBEIRO, S. I.; MOTA, M. G. C.; CORRÊA, M. L. P. Recomendações para o cultivo do camucamuzeiro no Estado do Pará, *Circular Técnica*, 31. Embrapa, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 9 p. 2002.

RIGUETTO, A. M. *Caracterização físico-química e estabilidade do suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização*. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 176 p. 2003. Dissertação (Doutorado).

RIZZOLO, A.; FORNI, E.; POLESELLO, A. HPLC assay of ascorbic acid in fresh and processed fruit and vegetables. *Food Chemistry*, v. 14, p. 189–199, 1984.

RODRIGUES, R. B. Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu-camu (*Myrciaria dubia*), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP. 146 p. 2002. Dissertação (Doutorado)

ROGEZ, H. Açai: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDUFPA, 313 p. 2000.

ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology*, v. 45, n. 12, p. 66-71, 1991a.

ROOS, Y. H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, v. 52, n. 1, p. 146-149, 1987.

ROOS, Y. H. *Phase transitions in Foods*. 1 ed. California: Academic Pres, Inc. 360p. 1995b.

ROOS, Y. H. Role of water in phase-transitions phenomena in foods. In: RAO, M.A.; HARTEL, R. W. *Phase/State Transitions in Foods*, New York: Marcel Dekker, p. 57-86, 1998.

ROOS, Y.; KAREL, M. Crystallization of lactose. *Journal of Food Science*, v. 57, p. 775-777, 1992.

ROOS, Y.; KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. *Journal of Food Science*, v. 56, n.1, p. 266-267. 1991b.

ROOS, Y.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrates solutions. *Journal of Food Science*, v. 56, n. 6, p. 1676-1681, 1991c.

ROSSI, M.; GIUSSANI, E.; MORELLI, R.; LO SCALZO, R.; NANI, R. C.; TORREGGIANI, D. Effect of fruit blanching on phenolics and radical scavenging activity of highbush blueberry juice, *Food Research International*, v. 36, p. 999–1005, 2003.

SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M.; SERENO, A. M. Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple. *Thermochimica Acta*. V. 329, p. 31-38, 1999.

SAAD, Z.; SCOTT, E. P. Estimation of temperature dependent thermal properties of basic food solutions during freezing. *Journal of Food Engineering*, v. 28, p. 1-19, 1996.

SABLANI, S. S.; KASAPIS, S.; ARMAN, M. S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability, *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 266–271, 2007.

SARNI-MANCHADO, P. S. et al. Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. *Journal of Food Science*, v. 61, p. 938-941, 1996.

SATO, K. C. *Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jaboticaba*. Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 73 p. 2005. Dissertação (Mestrado)

SCHWARTZBERG, H. G. Mathematical analysis of the freezing and thawing of foods. *AIChE Summer Meeting*, Detroit, USA, p. 1-33, August 1981.

SCHWEIGGERT, U.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, p. 403 – 411, 2005.

SEPROR, Camu-Camu amazônico desperta interesse do mercado estrangeiro: <http://www.sepror.am.gov.br/home/modules>, acesso 15/12/2006.

SHAIID, F.; NACZK, M. Phenolics in food and nutraceuticals, Book reviews *Trends in Food Science & Technology*, v. 16, p. 171–176, 2005.

SILVA, F. C. DA.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* Campinas, 25, p. 121-126, 2005.

SILVA, A. M. *Estudo das transições de fases da polpa de camu-camu (Myrciaria dubia (H.B.K.) Mc Vaugh)*. Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 115p. 2004. Dissertação (Mestrado).

SILVA, A. P. V.; MAIA, G. A. O.; OLIVEIRA, G. F. S. O. Estudo da produção do suco clarificado de cajá (*Spondias tuberosa* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.19, n.1, p. 33-36, 1999.

SILVA, F. C. da. *Reologia do suco de acerola: Efeito da concentração e da temperatura*. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 110 p, 2000. Dissertação (Mestrado).

SILVA, M. A.; SOBRAL, P. J. A.; KIECKBUSCH, T. G. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin, *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 426–432, 2006.

SLADE, L.; LEVINE, H. A Food polymer science approach to structure-property relationships in aqueous food systems: Non-equilibrium behavior of carbohydrate-water systems. In: LEVINE, H.; SLADE, L. *Water Relationships in Foods. Advances in the 1980's and Trends for the 1990's*. Plenum Press, London, p. 29-101, 1991b.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 30, n. 2-3, p. 115-360, 1991a.

SOARES, E. C.; de OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A.; MONTEIRO, J. C. S.; SILVA Jr. A.; FILHO, M. S. S. Desidratação da polpa de acerola (*malpighia emarginata* d.c.) pelo processo *foam-mat*, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* v. 21, p. 408-411, Campinas, 2001.

SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N.; HABITANTE, A. M. Q. B.; SERENO, A. Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermochimica Acta*, v. 376, p. 83-89, 2001.

STARR, M. S.; FRANCIS, F. J. Oxygen and ascorbic acid effect on relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice. *Food Technology*, v. 22, p. 1293-1968.

STEFFE, J. F. *Rheological methods in food process engineering*. Michigan: Freeman Press 2 ed, 418 p. 1996.

SUCCAR, J.; HAYAKAWA, K. I. Empirical formulae for predicting thermal physical properties of food at freezing or defrosting temperatures. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie – LWT*, v. 16, p. 326-331, (1983).

SUGAI, A. Y.; TADINI, C. C.; TRIBESS, T. B. Influência da temperatura do tratamento térmico sobre os parâmetros reológicos do purê de manga (*Mangifera indica* L.) variedade Haden, XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2007.

SWEAT, V. E. Experimental values of thermal conductivity probe for small food samples. *Transaction of the ASAE*, v. 17, p. 56-58, 1974.

TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. *Food Research International*, v. 35, n. 5, p. 435-443, 2002.

TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A. L.; POLIZELLI, M. A.; TELIS, V. R. N. Temperature and water content influence on thermophysical properties of coffee extract. *International Journal of Food Properties*, v.3, p. 375-384, 2000.

TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; YAMASHITA, F. Thermophysical properties of Brazilian orange juice as affected by temperature and water content. *Journal of Food Engineering*, v. 38, p. 27-40, 1998.

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; VENDRUSCOLO, C. T. Rheology of homogenized peach purée: Effect of temperature and concentration, *Braz. J. Food Technol.*, v.9, p. 1-8, 2006.

TORREGGIANI, D.; BERTOLO, G. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. *Journal of Food Engineering*. v. 49, p. 247-253, 2001.

TORREGGIANI, D.; FORNI, E.; GUERCILENA, I.; MAESTRELLI, A.; BERTOLO, G.; ARCHER, G. P.; KENNEDY, C. J.; BONE, S.; BLOND, G.; CONTERAS-LOPEZ, E.; CHAMPION, D. Modification of glass transitions temperature through carbohydrates additions: effect upon color and anthocyanin pigment stability in frozen strawberry juices. *Food Research International*, v. 32, p. 441-446, 1999.

TREVISAN, L. M. V. Identificação de componentes da *Myrciaria* Jaboticaba, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 46p. 1971. Dissertação (Mestrado)

TRIBESS, T. B. *Estudo da cinética de inativação térmica da pectinesterase em suco de laranja natural minimamente processado*, Universidade de São Paulo, Faculdade de Engenharia Química, Dissertação (Mestrado). 117 p. 2003.

VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C.; Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia punicifolia* L.) at three stages of maturity, *Food Chem.* 71, 195 (2000).

VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A.; GRANDINI, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico de polpa de manga. *Revista de Ciências Exatas e Naturais*, v. 1, n.2, p. 69-76, 2000.

VILLACHICA, L. H. El cultivo del camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. Mc Vaugh) en la Amazonía Peruana, Lima: Tratado de Cooperación Amazónica, 95 p. 1997.

VILLELA, G. G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. *Bioquímica*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978. 780p.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of guava puree as a function of temperature and concentration. *Journal of Textures Studies*, v. 13, n. 3, p. 275-289, 1982.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. *Journal of Food Science*, v. 49, n.3, p. 882-888, 1984b.

WANG, C. C. H.; CHANG, K. C. Beet pulp and isolated pectin physicochemical properties as related to freezing. *Journal of Food Science*, v. 59 (6), p. 1153-1167, 1994.

WANG, S. Y.; ZHENG, W. Effect of plant growth temperature on antioxidant capacity in strawberry. *J. Agric. Food Chemistry*. Chicago: v. 49, p. 4977-4982, 2001.

WHITE, G. W.; CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products. *Journal of Food Technology*, v. 1, p. 73-82, 1966.

WU , Y.; PERRY, A. K.; KLEIN, B. P. Vitamin C and β -carotene in fresh and frozen green beans and broccoli in simulated systems. *J. Food Qual.* v. 15, p. 87-96, 1992.

YAMASHITA, F.; BENASSI, M. T.; KIECKBUSCH, T. G. Effect of modified atmosphere packaging on kinetics of vitamin C degradation in mangos. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.2, n.1-2, p.127-130, 1999.

YUYAMA, K.; AGUIAR, J. P. L.; YUYAMA, L. K. O. Camu-camu: um fruto fantástico como fonte de vitamina C. *Acta Amazônica*, v. 32, n.1, p.169-174, 2002.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; YUYAMA, K.; LOPES, T. M. FÁVARO, D. I. T.; BERGL, P. C. P.; VASCONCELLOS, M. B. A. Teores de elementos minerais em algumas populações de camu-camu. *Acta Amazônica*, v. 33, p. 549-554, 2003.

ZANATTA, C. F. *Determinação da composição de carotenóides e antocianinas de camu-camu (Myrciaria dubia)*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 144p. 2004. Dissertação (Mestrado).

ZANATTA, C. F.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid composition from the Brazilian tropical fruit camu–camu (*Myrciaria dubia*), *Food Chemistry*, v.101, p. 1526-1532, 2007.

ZANONI, B.; PERI, C.; NANI, R.; LAVELLI, V. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying, *Food Research International*, v. 31, p. 395-401, 1999.

ZAPATTA, S. M.; DUFOUR, J. P. Camu-camu *Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh: chemical composition of fruit, *J. Food Sci.*, v.61, p. 349-351-1993.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs, *J. Agric. Food Chem.* v. 49, p. 5165-5170, 2001.

ANEXO A

Termogramas (DSC)

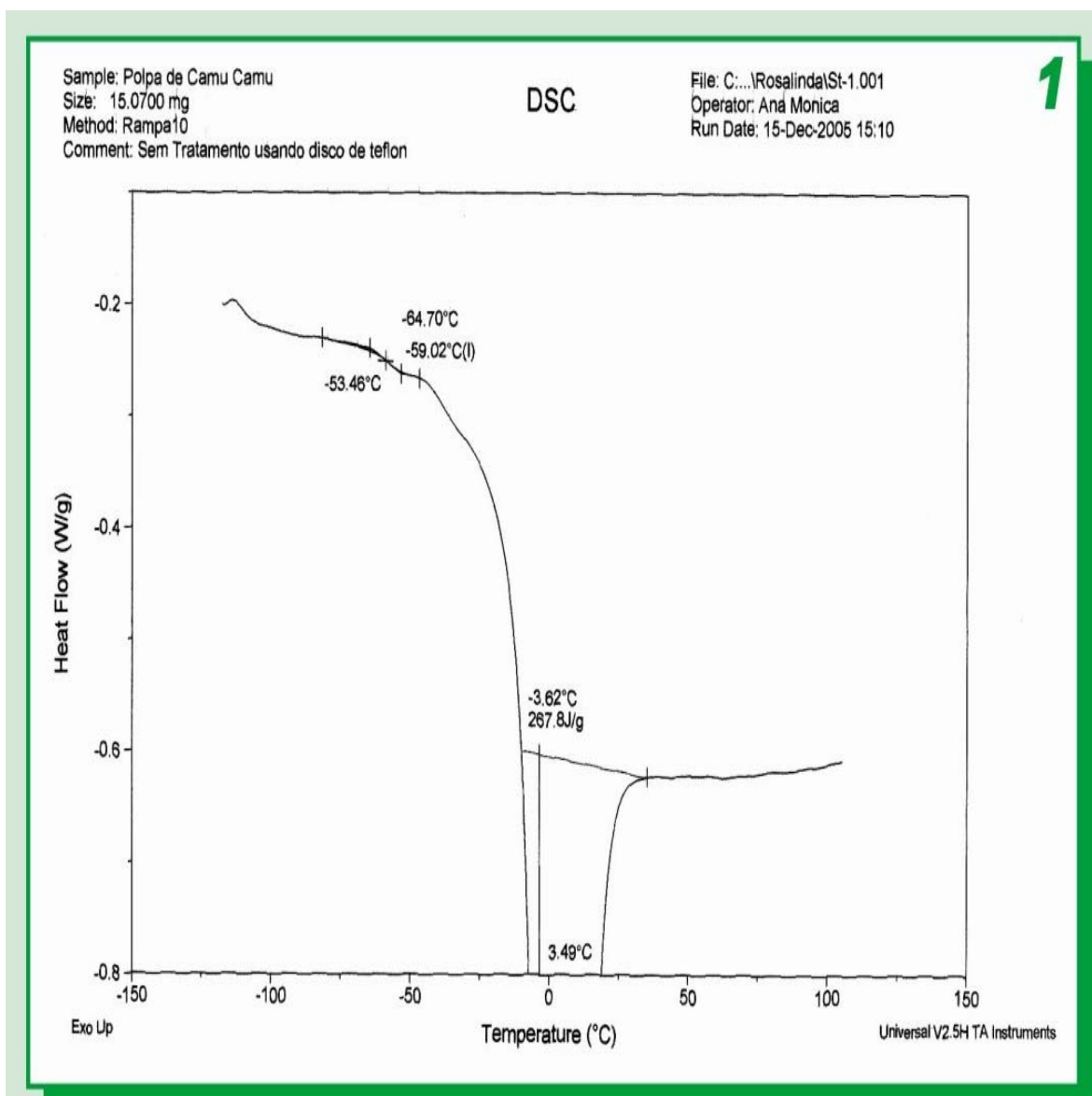


Figura A.1. Termograma da polpa *in natura* obtida através do DSC.

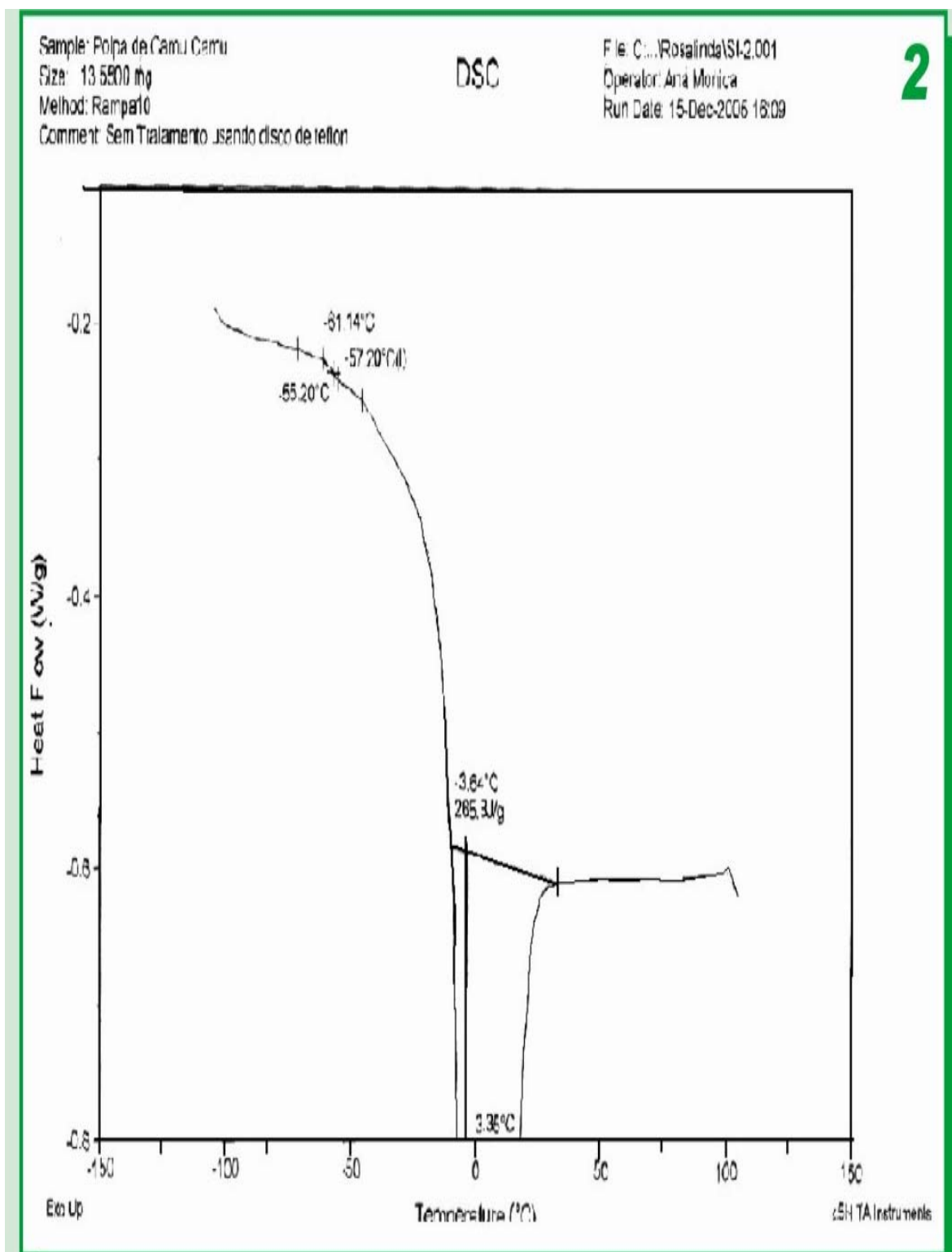


Figura A.2. Termograma (duplicata) da polpa *in natura* obtida através do DSC.

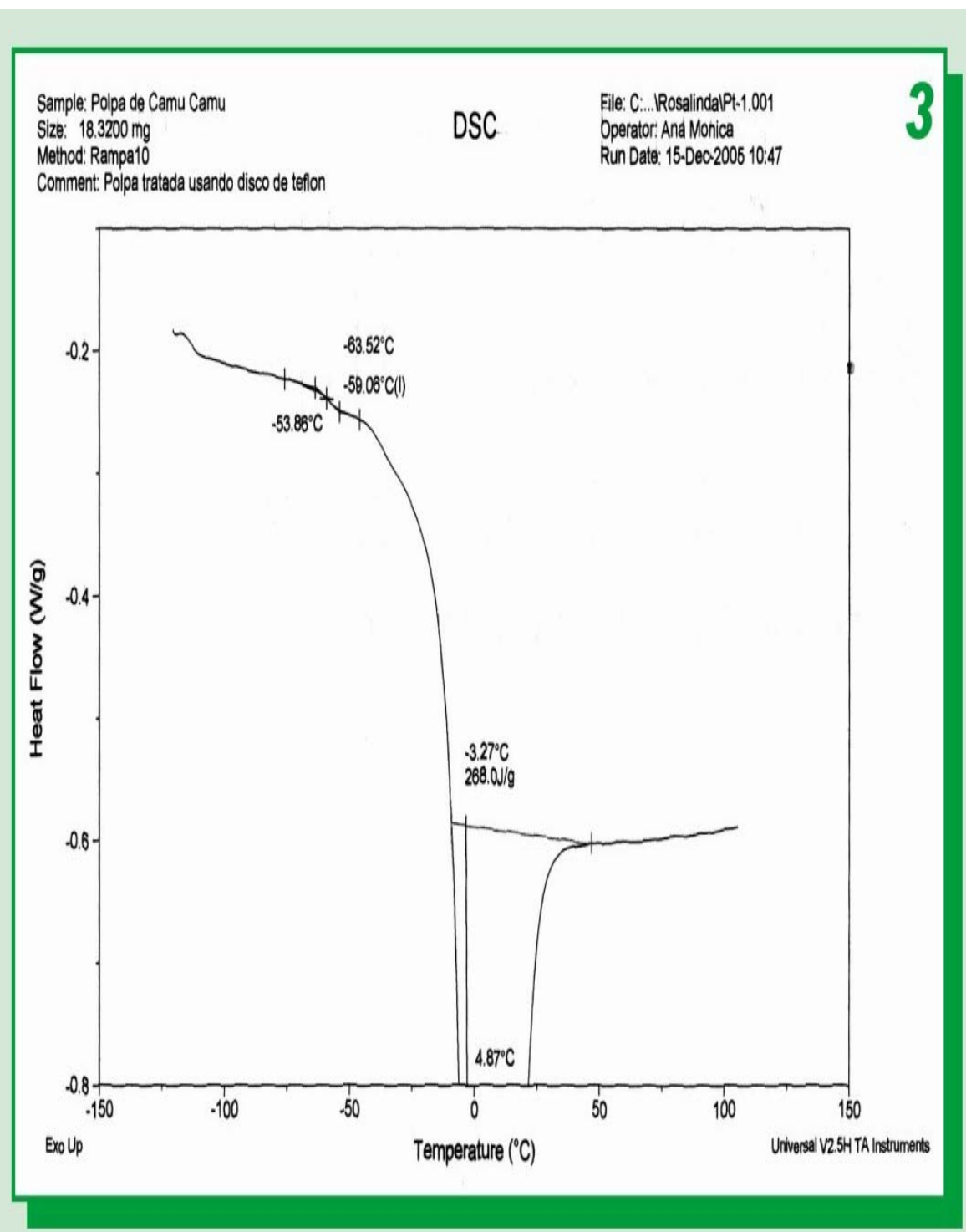


Figura A.3. Termograma da polpa pré-tratada termicamente obtida através do DSC.

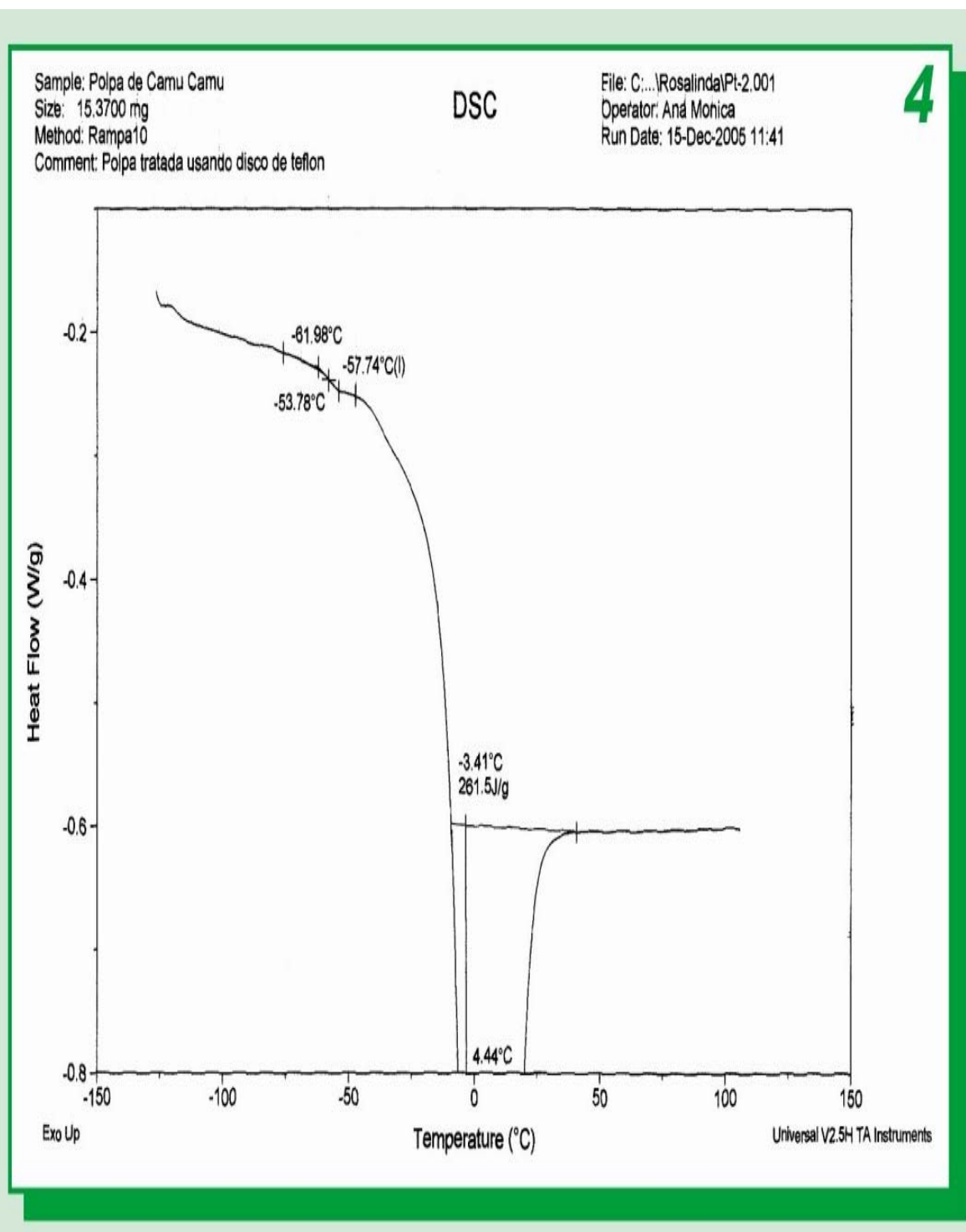


Figura A.4. Termograma (duplicata) da polpa pré-tratada termicamente obtida através do DSC.

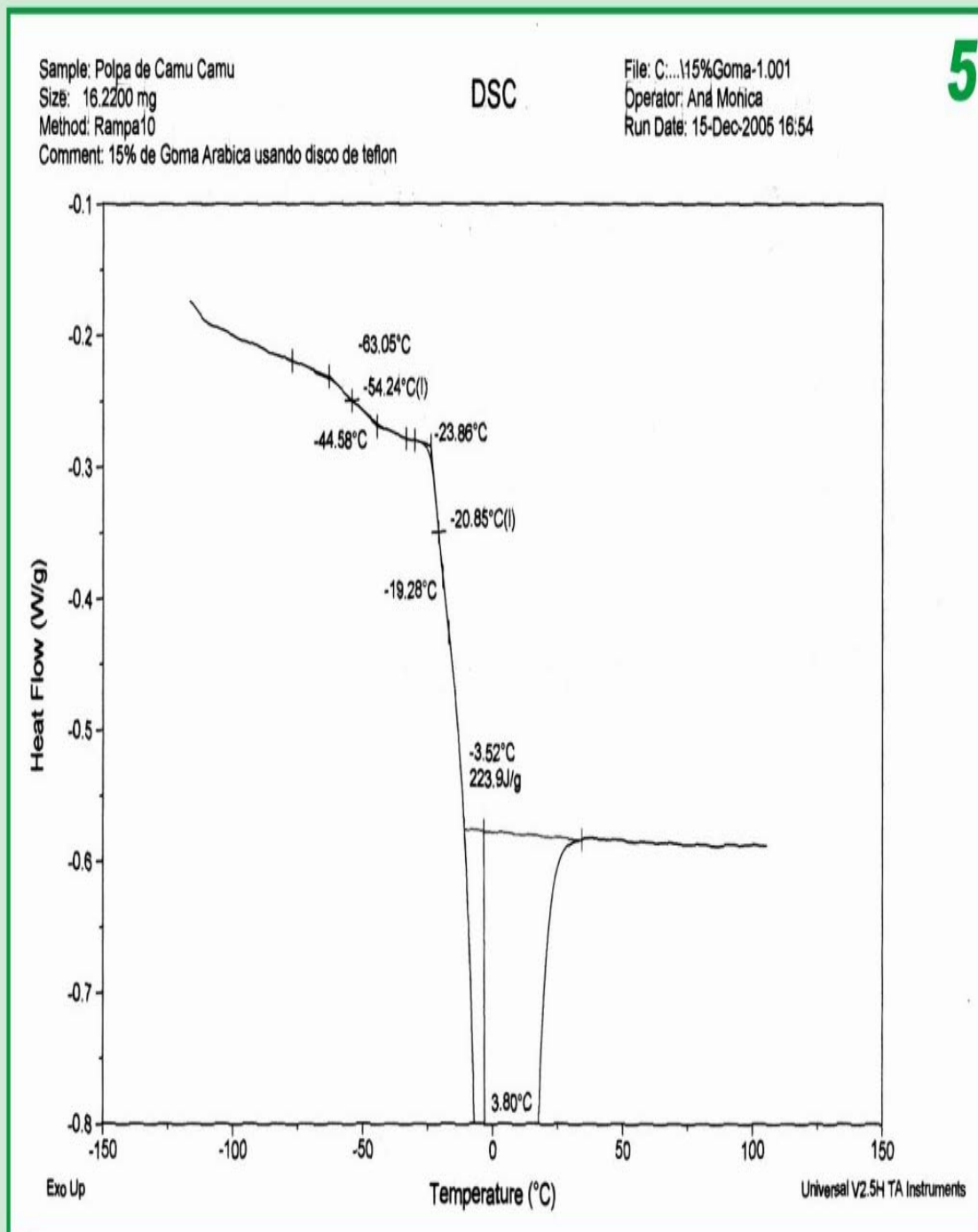


Figura A.5. Termograma da polpa aditivada com 15% de goma arábica, obtida através do DSC.

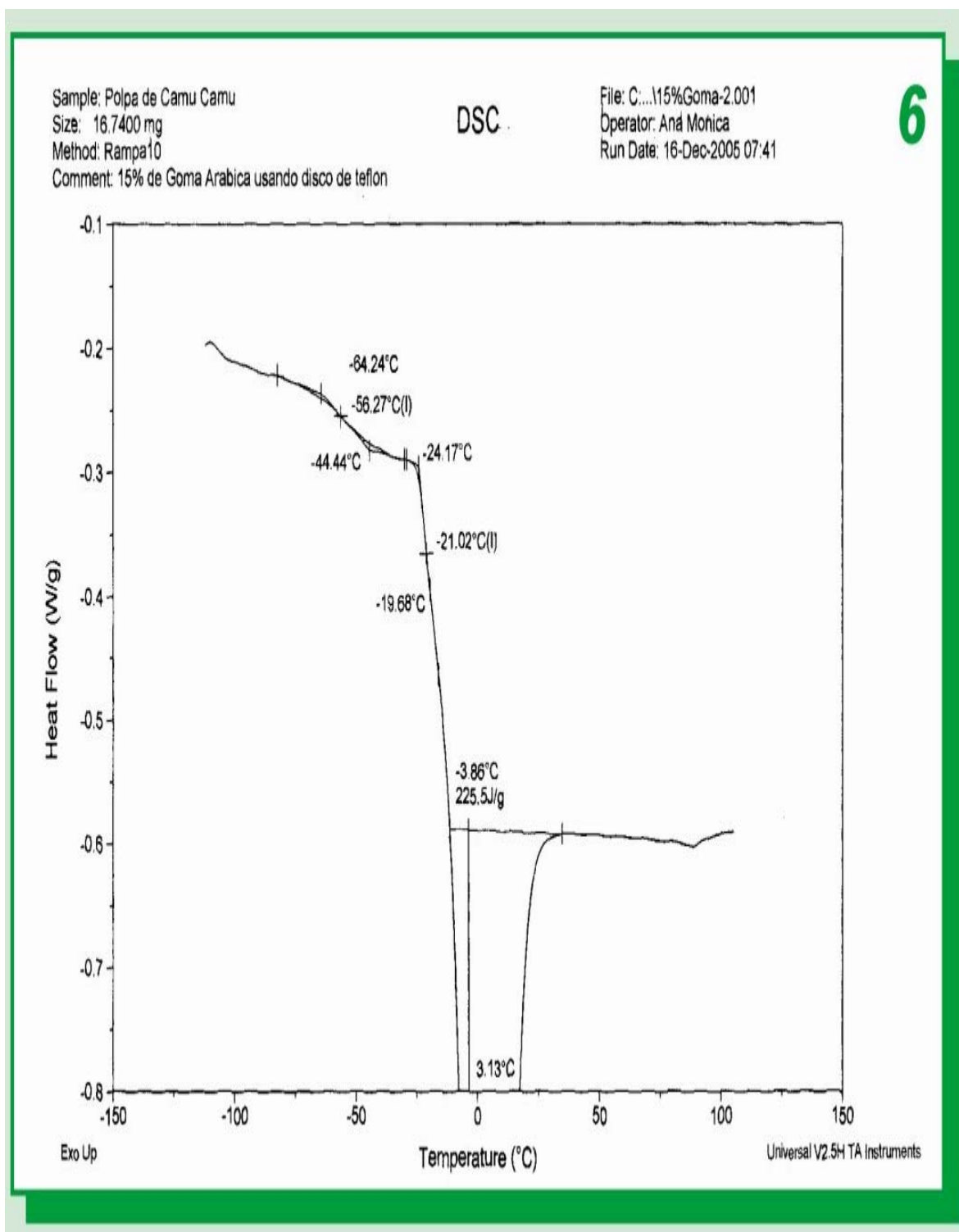


Figura A.6. Termograma (duplicata) da polpa aditivada com 15% de goma arábica, obtida através do DSC.

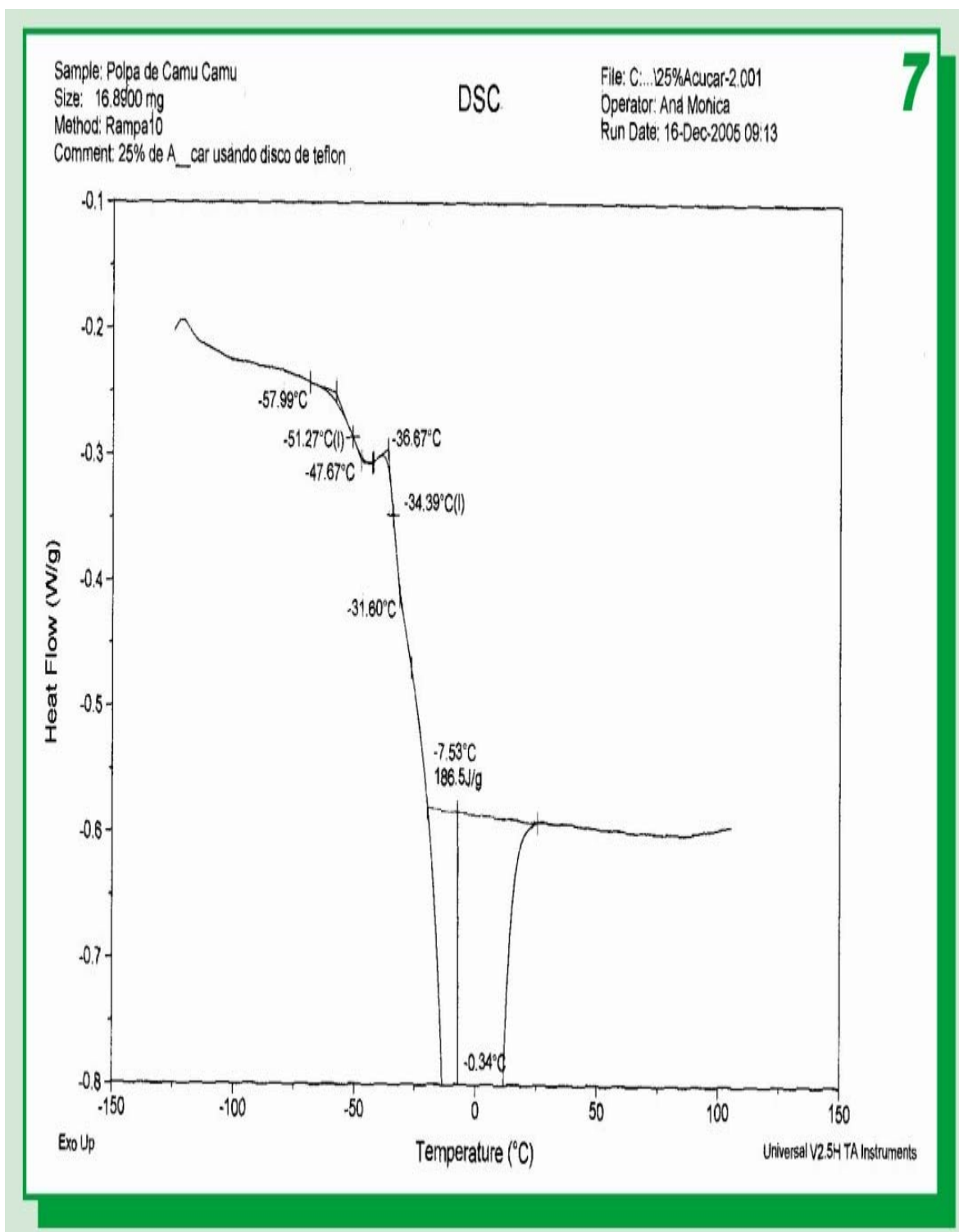


Figura A.7. Termograma da polpa aditivada com 25% de sacarose, obtida através do DSC.

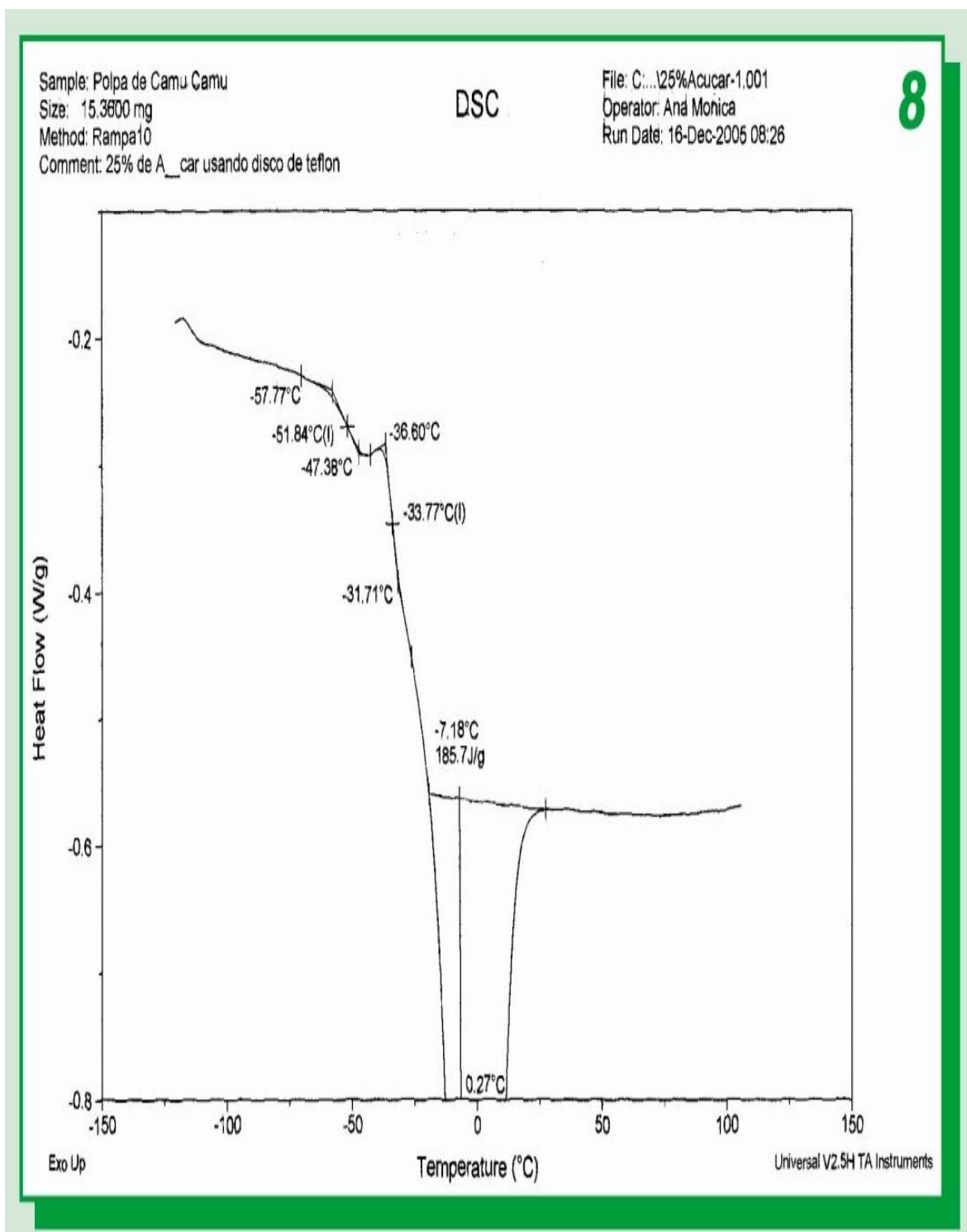


Figura A.8. Termograma (duplicata) da polpa aditivada com 25% de sacarose, obtida através do DSC.

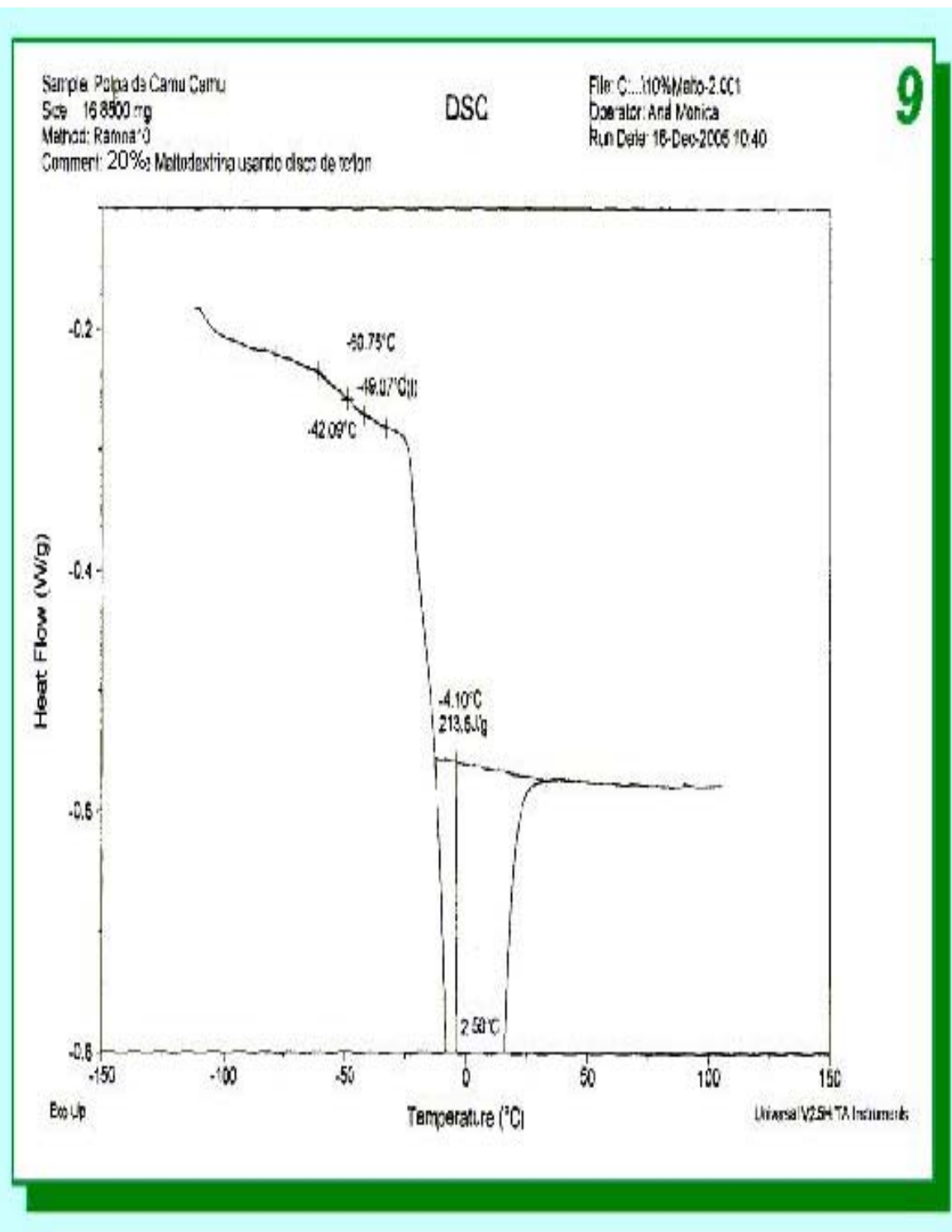


Figura A.9. Termograma da polpa aditivada com 20% de maltodextrina, obtida através do DSC.

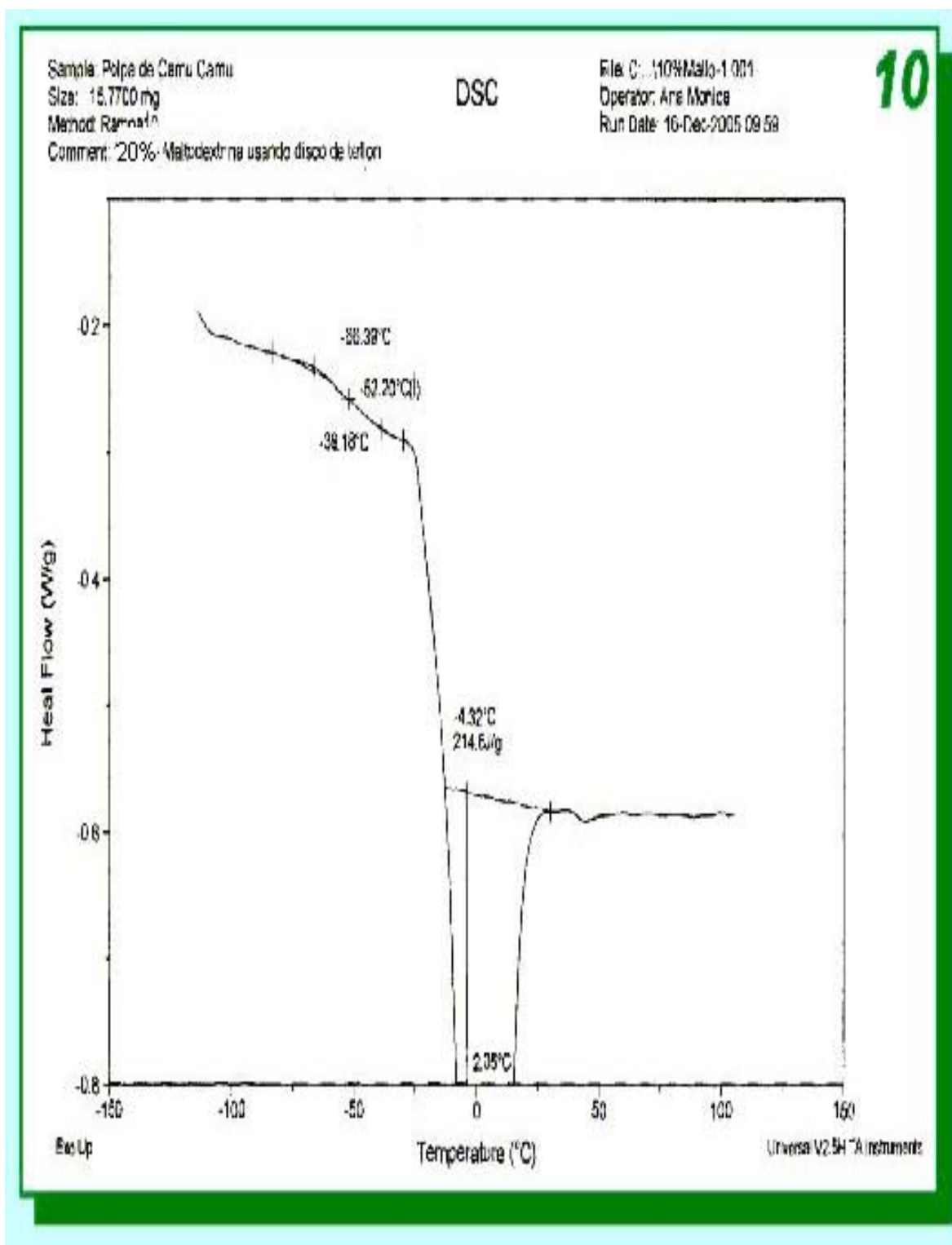


Figura A.10. Termograma (duplicata) da polpa aditivada com 20% de maltodextrina de sacarose obtida através do DSC.