

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

NAYRA MENDES DE SOUZA MATTARUGO

**CARACTERIZAÇÃO DE MAÇÃ FUJI FATIADA TRATADA COM ÁCIDO
ASCÓRBICO E LIOFILIZADA**

MEDIANEIRA

2016

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS

CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

NAYRA MENDES DE SOUZA MATTARUGO

**CARACTERIZAÇÃO DE MAÇÃ FUJI FATIADA TRATADA COM ÁCIDO
ASCÓRBICO E LIOFILIZADA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado a disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Câmpus Medianeira, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Gláucia Cristina Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Ilton José Baraldi

MEDIANEIRA
2016



Nayra Mendes de Souza Mattarugo

**CARACTERIZAÇÃO DE MAÇÃ FUJI FATIADA TRATADA COM ÁCIDO
ASCÓRBICO E LIOFILIZADA**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Engenheiro de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira, avaliado pela banca formada pelos professores:

Prof^a. Dr^a. Gláucia Cristina Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Ilton José Baraldi
Co-orientador

Prof^a. Dr^a. Nádia Cristiane Steinmacher
Membro da Banca

Prof^a. Dr^a. Carolina Castilho Garcia
Membro da Banca

Nayra Mendes de Souza Mattarugo
Aluna

Medianeira, 07 de novembro de 2016.

O termo de aprovação assinado encontra-se na coordenação de cursos

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus, que me concedeu a inteligência para chegar até onde cheguei.

A minha família e amigos pelo apoio durante todo o período que estive cursando Engenharia de alimentos.

Agradeço a professora orientadora Profa. Dra. Gláucia Cristina Moreira e ao co-orientador Prof. Dr. Ilton José Baraldi, pela orientação, que contribuiu muito para elaboração deste trabalho.

Agradeço também a todos os professores que contribuíram para meu aprendizado e me prepararam para o mercado de trabalho.

RESUMO

MATTARUGO, NAYRA MENDES DE SOUZA. **Caracterização de maçã Fuji fatiada antes e após a liofilização**. TCC. Curso Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Câmpus – Medianeira, 2016.

A maçã é um fruto rico em fitoquímicos como carotenóides, flavonóides e polifenóis, que são substratos das reações de escurecimento enzimático. Para a inibição deste agravante, o ácido ascórbico e seus sais são utilizados como os principais antioxidantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do ácido ascórbico (AA) e da liofilização na qualidade de maçã Fuji fatiada com espessura de 5 cm. Os frutos foram selecionados e lavados com água corrente e detergente neutro, imersos durante 5 minutos em água a 5 °C com 200 mg·L⁻¹ de hipoclorito de sódio (pH 6,5), no intuito de remover resíduos da colheita e microrganismos aderidos à superfície dos frutos, sendo em seguida realizada a secagem dos mesmos com papel absorvente. Os frutos foram descascados e cortados com espessura de 0,5 cm, após o corte, foram sanitizados com solução de 200 mg·L⁻¹ de hipoclorito de sódio (pH 6,5) por 2 minutos e em seguida imersos nas diferentes concentrações de ácido ascórbico (AA): testemunha (0%), 1%, 2%, 3% e 4% durante 5 minutos. Os frutos da testemunha (0%) foram imersos em água destilada durante 5 minutos. Foram realizadas as seguintes análises antes e após a liofilização: cor, ácido ascórbico, acidez titulável, pH, atividade de água e umidade. Também foi realizado o estudo da cinética de secagem. O delineamento estatístico empregado foi inteiramente casualizado e os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a 5% por meio do programa Infostat. O pH das amostras liofilizadas diminuiu conforme aumentou-se a concentração de ácido ascórbico e a acidez aumentou conforme aumento da concentração de ácido ascórbico. Para as análises de umidade e atividade de águas os valores ficaram próximos tanto para a maçã *in natura* quanto para maçã liofilizada e reidratada. A difusividade efetiva da água durante o processo de liofilização foi de 2,85x10⁻⁹ m²·s⁻¹. As concentrações 1% e 4% de ácido ascórbico proporcionaram coloração mais claras nas maçãs *in natura* e liofilizadas e reidratadas, respectivamente.

Palavras-chave: *Malus domestica* Borkh, liofilização, antioxidante, cinética de secagem.

ABSTRACT

MATTARUGO, NAYRA MENDES DE SOUZA. **Characterization of sliced FUJI apple before and after freeze drying.**TCC. Curso Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Câmpus – Medianeira, 2016.

The apple is a fruit rich in phytochemicals such as carotenoids, flavonoids and polyphenols that are substrates of enzymatic browning reactions. For the inhibition of this aggravating, ascorbic acid and its salts are used as the primary antioxidant. The objective of this study was to evaluate the influence of ascorbic acid and freeze drying as sliced Fuji apple. The fruits were selected and washed with water and a neutral detergent, immersed for 5 minutes in water at 5 ° C with 200 mg·L⁻¹ of sodium hypochlorite (pH 6.5) in order to remove crop residues and microorganisms adhered to the surface of the fruit, and then drying performed at the same absorbent paper. The fruits were peeled and cut with a thickness of 0.5 cm after cutting were sanitized with solution of 200 mg·L⁻¹ of sodium hypochlorite (pH 6.5) for 2 minutes and then immersed in various concentrations of acid ascorbic (AA): control (0%), 1%, 2%, 3% and 4% for 5 minutes. The fruits of control (0%) were immersed in distilled water for 5 minutes. The following analyzes were performed before and after freeze drying: color, ascorbic acid, titratable acidity, pH, water activity and moisture. It was also carried out to study the drying kinetics. The statistical design was completely randomized and the data were submitted to analysis of variance (ANOVA) and Tukey test at 5% through Infostat program. The pH of the freeze drying samples decreased as the ascorbic acid concentration increased and the acidity increased as the ascorbic acid concentration increased. For the analyzes of moisture and water activity, the values were close both for the apple in natura and for the freeze drying and rehydrated apple. the effective diffusivity of the water during the freeze drying process was 2.85x10⁻⁹ m²·s. the 1% and 4% concentrations of ascorbic acid provided lighter colorings in the apples in natura and freeze drying and rehydrated, respectively.

Keywords: *Malus domestica* Borkh, freeze drying, antioxidant, drying kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Maçãs in natura da cv. Fuji..	22
Figura 2 – Molde retangular 2,7 cm por 1,7 cm utilizado para o corte dos frutos	23
Figura 3 – Liofilizador Labconco utilizado para a liofilização das maçãs.....	24
Figura 4 – Determinação da acidez titulável das amostras.	26
Figura 5 – Determinação da atividade de água nas amostras..	27
Figura 6 - Cálculo do coeficiente de difusão efetiva da água durante a liofilização das fatias de maçã de espessura 0,5 cm a partir da linearização da solução analítica de Crank.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal em porcentagem aproximada da porção comestível da maçã.	17
Tabela 2 - Valores de pH e acidez titulável (g ácido málico·100 mL ⁻¹ de polpa de maçã) em maçãs Fuji in natura, liofilizadas e reidratadas, tratadas com ácido ascórbico.	30
Tabela 3 - Valores do teor de atividade de água e umidade (%) em maçãs Fuji in natura, liofilizadas e reidratadas, tratadas com ácido ascórbico.	32
Tabela 4 - Valores dos teores de ácido ascórbico (mg ác. ascórbico·100g ⁻¹ polpa) em maçãs Fuji in natura e liofilizada.	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	MAÇÃ	13
3.1.1	Importância econômica	14
3.1.2	Características físico-químicas	15
3.2	ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO	17
3.3	ÁCIDO ASCÓRBICO	19
3.4	LIOFILIZAÇÃO	20
4	MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1	MATERIAL	22
4.2	MÉTODOS	22
4.2.1	Determinação da cor	25
4.2.2	Determinação do ácido ascórbico	25
4.2.3	Determinação de acidez titulável	26
4.2.4	Determinação de pH	27
4.2.5	Determinação da atividade de água	27
4.2.6	Determinação da umidade	28
4.2.7	Cinética de secagem	28
4.2.8	Análise de dados	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	PH E ACIDEZ TITULÁVEL	30
5.2	ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE	32
5.3	COR	33
5.4	ÁCIDO ASCÓRBICO	35
5.5	CINÉTICA DE SECAGEM	36
6	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

As frutas e hortaliças apresentam um papel de extrema importância na dieta humana, sendo fontes de nutrientes essenciais como vitaminas, sais minerais e fibras (CORRÊA, 2013).

A maçã é um fruto da árvore *Pyrus malus* e é rica em fitoquímicos como carotenoides, flavonoides e polifenóis, que em contato com as enzimas participam das reações de escurecimento enzimático (LU; YEAP, 2000; IGLESIAS; ECHEVERRÍA; LOPEZ, 2012).

A presença de oxigênio em contato com a enzima polifenoloxidase (PPO) provoca o escurecimento enzimático, essa enzima é responsável por catalisar a oxidação de compostos fenólicos, produzindo pigmentos escuros em cortes ou superfícies danificadas de vegetais. O escurecimento enzimático só ocorre em células danificadas, pois quando intactas os compostos fenólicos estão presentes nos vacúolos celulares separados da PPO, a qual encontra-se nos plastos. Quando frutas ou hortaliças sofrem alguma injúria ou corte esta enzima entra em contato com o substrato, apresentando como consequência a formação de pigmentos escuros devido a exposição ao oxigênio (OLIVEIRA et al., 2008).

O processo de liofilização resulta em produtos onde ocorre a separação da água baseada no fenômeno de sublimação. Devido à ausência de água líquida e baixas temperaturas atingidas pelo processo, a maior parte das reações de deterioração são retardadas ou inibidas. É um processo recomendado para materiais sensíveis como os vegetais e suas principais vantagens são o pequeno encolhimento e as baixas taxas de reações de degradação do material (CORRÊA, 2013).

Para prevenir o escurecimento e suas reações oxidativas em frutas e hortaliças faz-se o uso de antioxidantes, sendo o ácido ascórbico um dos mais utilizados (WILEY, 1994).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do ácido ascórbico e da liofilização na qualidade de maçã Fuji fatiada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a maçã Fuji *in natura* e após a liofilização através das análises de determinação da cor, ácido ascórbico, acidez titulável, pH, atividade de água e umidade;
- Avaliar as diferentes concentrações de ácido ascórbico (testemunha (0%), 1%, 2%, 3 % e 4 %) aplicado em maçã *in natura* e liofilizada com reidratação;
- Liofilizar maçã Fuji cortada em fatias;
- Estudar a cinética de secagem da maçã Fuji fatiada;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MAÇÃ

Há milhares de anos o mundo vem cultivando a macieira, acredita-se que o centro de origem é a região entre o Cáucaso e o Leste da China. Presume-se que o desenvolvimento das espécies atuais tenham começado após o final da última era glacial (BLEICHER, 2006; KREUZ; BENDER; BLEICHER, 1986).

No Brasil os primeiros plantios foram realizados com as cultivares Golden Delicious, Starkinson, Blackjon e Melrose, sendo estas rapidamente substituídas por Gala e Fuji. As cultivares Gala e Fuji possibilitaram atender com qualidade as exigências do mercado interno e externo, além disso, ofereceu ganhos em produtividade (PETRI et al., 2011). Segundo Fioravanço (2009) a coloração, tamanho e características sensoriais dos frutos agradaram o paladar do consumidor e foram fatores decisivos para o crescimento da produção e substituição da maçã importada.

A produção de maçã Gala e Fuji tem concentração na região sul, devido à exigência dessas cultivares de um clima temperado (GOMES, 2007; PETRI et al., 2011). Para que ocorra um alto rendimento da macieira são necessárias que as condições de fecundação e polinização sejam favoráveis, sendo que as flores necessitam de polinização cruzada para sua produção comercial, ou seja, duas ou mais cultivares no mesmo pomar com período de floração coincidente (PETRI, 2006).

Algumas cultivares precoces podem atingir o ponto de colheita próximo ao mês de dezembro, mas geralmente o período de maturação está entre os meses de fevereiro a abril. Embora existam inúmeras variedades de maçã, uma mesma árvore pode apresentar frutos com três finalidades: de

mesa, de cozinha (para a produção de geleias e doces) ou próprias à fabricação de sidra ou do vinagre (SATO; ROBERTO, 2015).

A maçã é uma fruta indicada para manutenção da saúde devido à sua boa quantidade de fibras e seu alto teor de potássio. A mesma é recomendada para prevenção de doenças cardíacas e para controlar o excesso de colesterol no sangue (SILVA, 1996).

3.1.1 Importância econômica

Segundo Mello (2004), a maçã é a fruta de clima temperado mais importante e comercializada para o consumo *in natura*, tanto no contexto internacional quanto nacional.

A produção brasileira de maçãs vem aumentando com o desenvolvimento de novas cultivares mais adaptadas às condições climáticas brasileiras (CORRÊA, 2013).

O cultivo da macieira é predominante na região Sul do Brasil, com uma produção de 1.274.069 toneladas de maçã, respondendo por 99% da produção nacional. O estado que ocupa o primeiro lugar de produção é Santa Catarina (680 mil toneladas), em segundo lugar está o estado do Rio Grande do Sul (537.507 toneladas) e em terceiro lugar está o Paraná (56.562 toneladas) (AGRIANUAL, 2013).

A expansão na área colhida e na produção de maçã nos últimos 40 anos é extraordinária, passando de 2.880 hectares em 1970 para 38.716 hectares em 2010, já a produção passou de 30.850 para 1.279.026 toneladas (AGRIANUAL, 2013).

Segundo Sato e Roberto (2015), a produção brasileira de maçã está concentrada em duas cultivares, a Gala e a Fuji que representam em torno de 90% da área de plantio. As demais cultivares inclui a Eva, Golden Delicious, Brasil, Anna, Condessa, Catarina e Granny Smith.

A China ocupa o primeiro lugar na produção de maçã com 35 milhões de toneladas e o Brasil é o sétimo país em volume de produção, com exportações para os países como Bangladesh, Portugal, Espanha, Irlanda, Alemanha e Reino Unido (AGRIANUAL, 2013).

Na produção de maçã estão envolvidos mais de 3 mil produtores, gerando aproximadamente 150 mil empregos diretos e indiretos. A maior parte da produção de maçã vem de grandes empresas, com cultivo em áreas extensas e com avançada tecnologia (MELLO, 2004; PETRI et al., 2011).

3.1.2 Características físico-químicas

Os atributos de qualidade dos frutos dependem de suas características físicas, físico-químicas e químicas. O que significa englobar características sensoriais (aparência, textura, sabor, aroma), valor nutritivo e multifuncional (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Segundo De Melo (2006) a maçã possui vitamina C, um componente importante, pois auxilia no combate aos radicais livres, que são os principais responsáveis pelas causas de várias doenças, como o câncer e as doenças coronarianas.

A acidez contida nos frutos constitui um fator de grande importância, pois contribui para o sabor e aroma dos frutos. O pH influencia o escurecimento oxidativo dos tecidos vegetais e na diminuição do seu valor a qual acarreta na redução da velocidade de escurecimento do fruto (FONTES et al., 2008).

A cor é o atributo que mais chama a atenção do consumidor, e a mesma pode ser afetada quando o alimento sofre algum tratamento térmico, físico ou químico, ocorrendo assim e a degradação de alguns pigmentos, tais como carotenóides e clorofila, e escurecimento enzimático ou não enzimático. Fatores como pH, acidez, tempo e temperatura do processo (tratamento) têm influência sobre este atributo (FANTE, 2011).

Ao se avaliar a cor de uma amostra pelo colorímetro a resposta fornecida pelo equipamento obedece a um sistema tridimensional CIELab de cores, o qual fornece três coordenadas retangulares (L^* , a^* e b^*) permitindo a exatidão da cor. O eixo x do sistema corresponde às cores que variam do verde ($- a^* = - 60$) ao vermelho ($+ a^* = + 60$), o eixo y corresponde às cores que variam de azul ($- b^* = - 60$) ao amarelo ($+ b^* = + 60$) e o eixo z corresponde à luminosidade expressa pela variável L^* , que assume o valor zero para preto absoluto e 100 para branco total (HARDER, 2005).

Segundo Cruz (1990), a maçã é uma fruta que pode ser desidratada, pois possui crocância e alto teor de açúcares e de acidez.

A umidade de um alimento é um dos índices mais avaliados, tem grande importância econômica, pois reflete o teor de sólidos de um produto e sua perecibilidade. A determinação desse índice é realizada pela secagem da amostra, avaliando sua perda de massa, resultado da remoção de água por evaporação (GOMES, 2012).

Nos alimentos com atividade de água acima de 0,90 são formadas soluções diluídas dos componentes do alimento que serviriam de ambiente propício para o crescimento microbiano. Nos alimentos com atividade de água 0,60 o crescimento microbiano será mínimo ou nenhum (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Múltiplos fatores contribuem para que existam variações na composição química da maçã, entre estes se encontram a espécie, o grau de amadurecimento, natureza do solo, cuidados na colheita e conservação, estações do ano e o tempo que decorre entre a colheita e a sua utilização.

Os valores apresentados na Tabela 1 representam a composição centesimal média da maçã apenas como dados de referência USDA (2016). Podemos observar que os valores de maçã *in natura* para a maçã congelada apresentaram valores próximos. O teor de fibra para maçã *in natura* é o dobro da maçã congelada, isso é justificado, pois as análises na maçã congelada foram feitas sem casca.

Tabela 1 - Composição centesimal em porcentagem aproximada da porção comestível da maçã.

Constituintes	MAÇÃ CONGELADA SEM CASCA	MAÇÃ <i>IN NATURA</i>
Umidade	86,85	85,56
Carboidratos	12,31	13,81
Açúcares	10,10	10,39
Fibras	1,3	2,4
Proteínas	0,28	0,26
Cinzas	0,29	0,19
Lipídios	0,32	0,17
Energia (kcal/100g)	48	52

Fonte: USDA (2016)

NOTA: Valores expressos em porcentagem, com exceção do valor calórico/energia.

3.2 ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO

Segundo Costa (2010), a cor dos frutos e hortaliças é um dos fatores que determinam a qualidade dos mesmos. Se houver mudanças na cor durante a colheita, pós-colheita, processamento e armazenamento, estas levam a uma queda de qualidade, que, quando não controladas, apresentam um desafio no processamento das frutas. Mudanças de cor, sabor indesejável e perdas nutricionais são causadas pelo escurecimento enzimático.

O processamento da maçã resulta em alteração da estrutura celular do fruto, causando a descompartmentalização subcelular, permitindo o contato da enzima com o oxigênio e causando a sua ativação e o aparecimento do escurecimento enzimático (DORANTES-ALVAREZ; CHIRALT, 2000).

Este escurecimento é afetado por fatores como a distribuição e atividade da PPO, a concentração em fenóis totais e de oxigênio, havendo

variedades de maçã em que o escurecimento enzimático está relacionado com a atividade da enzima e outras em que está diretamente relacionado com o teor em fenóis (YE et al., 2007).

Devido a presença da enzima polifenoloxidase (PPO) nos frutos e hortaliças, é possível que ocorra o escurecimento enzimático (COSTA, 2010). As polifenoloxidases são enzimas oxidorreduzases que contém cobre no centro ativo e catalisam reações envolvendo oxigênio. Os produtos destas reações são reativos, interagem com outras quinonas, aminoácidos ou proteínas, produzindo compostos marrons, pretos ou vermelhos que são responsáveis por perdas nas propriedades nutritivas e sensoriais dos alimentos (SANCHES-FERRER; FRANCISCO; GARCIA-CARMONA, 1993).

Essa enzima catalisa a oxidação de compostos fenólicos, produzindo pigmentos escuros em cortes ou superfícies danificadas de frutas e hortaliças. O escurecimento enzimático só ocorre em células danificadas, pois quando estão intactas os compostos fenólicos estão presentes nos vacúolos celulares separados da PPO que encontra-se nos plastos. Quando a fruta ou hortaliça sofre alguma injúria ou corte, a enzima entra em contato com seu substrato e há formação de pigmentos escuros devido à exposição ao oxigênio (OLIVEIRA et al., 2008).

As peroxidases (POD) assim como a PPO têm atividade típica na reação de oxidação de compostos fenólicos em presença de peróxido de hidrogênio (SILVA; ROSA; VILAS BOAS, 2009).

O escurecimento enzimático pode ser controlado através de métodos físicos e/ou químicos. Os métodos físicos abrangem inativação térmica da enzima ou redução de temperatura, proteção da fruta ou hortaliça contra o contato com o oxigênio, desidratação, embalagens ativas, atmosfera modificada, entre outros. Os métodos químicos incluem os compostos antioxidantes que reduzem a ação das enzimas (OLIVEIRA et al., 2008).

Segundo Souza (2012), as PPOs tem um pH ótimo de 6 para atuarem, sendo um dos métodos utilizados para inibir ou reduzir o escurecimento enzimático, a redução do pH.

3.3 ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico, mais conhecido como vitamina C, pode ser encontrado em frutas cítricas, nas folhas cruas de vegetais e em tomates. A quantidade de vitamina C encontrada em frutas e hortaliças pode ser influenciada por vários fatores como grau de maturação, tratos culturais, condições de plantio entre outros fatores (RIGHETTO, 2003).

O ácido ascórbico e seus sais neutros são os principais antioxidantes para o uso em frutas, hortaliças e em seus sucos, visando prevenir o escurecimento e outras reações oxidativas. Ele atua sequestrando o cobre, grupo prostético da PPO, e reduzindo as quinonas de volta a fenóis, antes de formarem pigmentos escuros (COSTA, 2010).

Souza (2012) analisou a eficiência dos métodos de controle na inibição do escurecimento oxidativo em banana, maçã, cenoura e batata. A redução de pH foi estudada com o uso do ácido ascórbico a 1%, ácido acético nas concentrações de 0,1% e 1,0% e ácido cítrico 1,0%. O autor concluiu que o ácido ascórbico foi o mais eficiente, pois conseguiu manter constante a cor da banana e maçã sem o aparecimento de manchas.

A presença de fatores como luz, água, calor e ar pode provocar perdas de vitamina C, devido à sua instabilidade, constituindo uma dificuldade em permanecer em alimentos processados. A retenção de vitamina C é considerada um indicativo de qualidade do produto (VIEIRA, 2010).

Saraiva et al. (2010) avaliaram o efeito da utilização de agentes preservantes da oxidação enzimática, no processo de secagem da maçã. Para a prevenção do escurecimento enzimático, as maçãs cortadas em rodela foram submetidas a quatro tratamentos: controle; solução de ácido ascórbico a 0,5%; solução de ácido cítrico a 0,5%; solução de 0,5% de ácido cítrico e 0,5% de ácido ascórbico. Todos os agentes preservantes testados inibiram o escurecimento da maçã, sendo que o tratamento que combinou 0,5% de ácido cítrico e 0,5% de ácido ascórbico foi o mais eficiente.

3.4 LIOFILIZAÇÃO

Têm-se desenvolvido técnicas de secagem com o objetivo de reduzir os desperdícios e perdas pós colheita, e para melhor aproveitamento dos excedentes da safra de frutas. Devido ao seu alto valor nutricional e comercial, as frutas requerem uma atenção especial para técnicas de desidratação, para que não haja perdas de nutrientes e vitaminas (MARQUES, 2008).

Segundo Marques (2008), o surgimento da técnica de liofilização ainda é uma incógnita, mas alguns autores acreditam que tenha surgido da preservação de peixes pelos esquimós, que realizavam a desidratação destes pelos ventos árticos secos.

De acordo com Corrêa (2013), a secagem de frutas é uma alternativa para facilitar o armazenamento, comercialização e o transporte, aumentando sua vida de prateleira e reduzindo as perdas pós-colheita. A liofilização aumenta o valor agregado em frutas, pois o produto está pronto para o consumo, possuindo propriedades sensoriais próximas as das frutas *in natura*.

A liofilização provoca a minimização de perdas de aromas, de alterações na cor e textura, do encolhimento e perda de nutrientes. Este processo faz o produto atingir qualidade satisfatória, pois a ausência de água líquida e às baixas temperaturas atingidas durante o processo fazem com que a maior parte das reações de deterioração sejam prevenidas (CORRÊA, 2013).

A liofilização é dividida em três etapas:

- Na primeira o congelamento é baseado na redução da temperatura, inferior à temperatura de formação de cristais de gelo em um alimento (ORREGO-ALZATE, 2008), causando a cristalização da maior parte da água presente no alimento e de alguns solutos presentes. Segundo Colla e Prentice-Hernández (2007), a redução da temperatura sem mudança de fase e cristalização ocorre simultaneamente.

- Na segunda ocorre a secagem primária, onde a água congelada é removida por sublimação deixando espaços vazios no produto que eram ocupados por gelo. Nessa etapa, a maior parte da água é removida, em torno de 90% do conteúdo original (MARQUES, 2008).

- E na terceira etapa tem-se a secagem secundária, onde ocorre a retirada da água que está ligada ao material. A velocidade desta etapa é menor que a da sublimação, pois a concentração de umidade é menor e a água não está livre (MARQUES, 2008).

A liofilização, como todos os métodos de secagem, também apresenta suas desvantagens que são seu custo elevado, devido a energia utilizada para a sublimação e para remoção de água da câmara, e sua lenta taxa de secagem. Os alimentos secos por liofilização são mais suscetíveis à oxidação lipídica e de pigmentos e outros compostos bio-ativos, como a vitamina C, por exemplo (SILVA, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados frutos de maçã *in natura*, cultivar Fuji (Figura 1) adquiridos em comércio local do município de Medianeira-PR.



Figura 1 – Maçãs *in natura* da cv. Fuji. Fonte: autoria própria.

4.2 MÉTODOS

As maçãs *in natura* foram transportadas até o Laboratório de Vegetais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Câmpus Medianeira).

Em seguida os frutos foram selecionados e lavados com água corrente e detergente neutro, imersos durante 5 minutos em água a 5 °C com 200 mg·L⁻¹ de hipoclorito de sódio (pH 6,5), no intuito de remover resíduos da

colheita e micro-organismos aderidos à superfície dos frutos, sendo em seguida realizada a secagem com papel absorvente. Os frutos foram descascados e cortados com um molde retangular 2,7 cm por 1,7 cm (Figura 2) com espessura de 0,5 cm com o auxílio de um fatiador elétrico que possibilitou controlar a espessura das maçãs. Após o corte, os frutos foram sanitizados novamente com solução de 200 mg·L⁻¹ de hipoclorito de sódio (pH 6,5) a 5 °C por 2 minutos e em seguida foram imersos nas diferentes concentrações de ácido ascórbico a 5 °C: testemunha (0%), 1%, 2%, 3% e 4% durante 5 minutos. Os frutos da testemunha (0%) foram imersos em água destilada a 5 °C durante 5 minutos. As concentrações de ácido ascórbico foram escolhidas por testes preliminares realizados por Moreira (2005).



Figura 2 – Molde retangular 2,7 cm por 1,7 cm utilizado para o corte dos frutos.
Fonte: autoria própria.

Em seguida foi realizado o processo de liofilização. A liofilização foi realizada em um liofilizador Free Zone 6, modelo 7753522 (Labconco Corporation, Kansas City, MO, EUA) (Figura 3), a uma pressão de 0,024 mbar, condensador a -40 °C e temperatura das bandejas de aquecimento a 40 °C. O equipamento não possui um freezer próprio, portanto, o congelamento das amostras foi realizado em freezer de geladeira doméstica *Frost free*, com temperatura variando entre -22 e -18 °C.



Figura 3 – Liofilizador Labconco utilizado para a liofilização das maçãs. Fonte: autoria própria.

Posteriormente as amostras foram reidratadas. A reidratação foi realizada considerando o balanço de massa apresentado na Equação 1. As maçãs foram reidratadas com água destilada por 5 minutos.

$$m_{\text{água}} = \frac{m_{\text{liof}} \cdot U_{\text{liof}}}{m_0 \cdot U_0} \quad (1)$$

Em que: $m_{\text{água}}$ é massa de água evaporada; m_{liof} é a massa de maçã liofilizada; m_0 é a massa inicial de fruta *in natura*; U_{liof} é a umidade da maçã liofilizada, em base úmida, decimal; U_0 é a umidade da maçã *in natura*, em base úmida, decimal.

4.2.1 Determinação da cor

A cor das amostras foi determinada em triplicata através de colorímetro Konica Minolta, modelo Chroma Meter CR400, utilizando o sistema de escala de cor L^* , a^* e b^* (CIELAB), previamente calibrado. Os parâmetros L^* , a^* e b^* foram determinados de acordo com a *International Commission on Illumination* (CIE, 1996).

Os valores de a^* caracterizam a coloração na região entre o vermelho ($+a^*$) e o verde ($-a^*$), já o valor b^* indica coloração entre o intervalo do amarelo ($+b^*$) até o azul ($-b^*$). O valor L^* fornece a luminosidade, que varia do branco ($L^*=100$) ao preto ($L^*=0$) (HARDER, 2005).

4.2.2 Determinação do teor de ácido ascórbico

Para a determinação foi utilizado o método da AOAC, modificada por Benassi e Antunes (1988). As amostras para a determinação do teor de ácido ascórbico foram obtidas pela adição de 50 mL de ácido oxálico a 25 g de polpa, sendo congeladas em seguida a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. O conteúdo de ácido ascórbico foi determinado utilizando 10 g de extrato (ácido + polpa), por titulação com DCFI – 2,6 diclorofenolindofenol a 0,01 N, com resultados expressos em mg de ácido ascórbico $\cdot 100\text{ g}^{-1}$ de polpa. O teor de ácido ascórbico foi determinado em triplicata.

4.2.3 Determinação de acidez titulável total

A acidez titulável das amostras foi determinada em triplicata por titulação conforme metodologia proposta pelas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005). Foram pesados 5 g da amostra e homogeneizada em 100 mL de água, transferida para um frasco Erlenmeyer de 125 mL e foi adicionada 3 gotas da solução fenolftaleína, sendo a solução titulada com hidróxido de sódio 0,1 M, conforme a Figura 4. Os resultados foram expressos em gramas de ácido málico por 100 mL de polpa.



Figura 4 – Determinação da acidez titulável das amostras. Fonte: autoria própria.

4.2.4 Determinação de pH

O pH foi mensurado em triplicata na polpa triturada dos frutos utilizando-se potenciômetro micro processado digital de bancada Hanna, segundo metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005).

4.2.5 Determinação da atividade de água

A atividade de água das amostras foi determinada em triplicata a 25 °C em equipamento Decagon Devices, EUA, modelo AquaLab 4TE (Figura 5).



Figura 5 – Determinação da atividade de água nas amostras. Fonte: autoria própria.

4.2.6 Determinação da umidade

A umidade das amostras frescas e processadas foi determinada em triplicata pelo método estático gravimétrico em estufa a 105 °C, até atingir peso constante (BRASIL, 2005).

4.2.7 Cinética de secagem

A cinética de secagem foi avaliada pelo acompanhamento da perda de massa das amostras no tempo. Amostras foram colocadas no liofilizador individualmente em recipientes de vidro, com pressão absoluta, inferior a 0,8 mBar, expostas à temperatura ambiente para seu aquecimento durante o período de 24 h. A pesagem das amostras contidas em cada recipiente foi realizada após 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas de liofilização.

No período de taxa decrescente o mecanismo predominante é a difusão da água do interior do produto até sua superfície, portanto, a principal teoria utilizada para interpretar a secagem de alimentos é baseada na teoria da difusão da umidade como líquido ou vapor, descrita matematicamente pela Segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ef} \nabla X) \quad (2)$$

Em que: D_{ef} é a difusividade efetiva, em $m^2 s^{-1}$; X é o teor de água, em kg_{H_2O}/kg_{ms} ; t é o tempo, em s.

Crank (1975) apresentou soluções para a Segunda Lei de Fick para sólidos de forma geométrica simples e constante ao longo do processo. A

solução integrada de Crank (1975) pra uma placa infinita é dada pela Equação 3.

$$AX = \left(\frac{X(t) - X^{eq}}{X^0 - X^{eq}} \right) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef} t}{z^2} \right] \quad (3)$$

Em que: o sobrescrito *eq* indica equilíbrio e o *0*, inicial; *AX* é o adimensional de umidade; *X* representa o conteúdo de umidade, em base seca; *D_{ef}* é o coeficiente de difusão efetivo da água, em m²·s⁻¹; *z* é a meia espessura da placa, em m.

O cálculo do coeficiente de difusão efetivo da água durante a liofilização das fatias de maçã foi realizado através da linearização do primeiro termo da solução analítica de Crank (1975) para placa infinita (Equação 3), como proposto por Vieira (2010), permitindo o cálculo da difusividade efetiva da água a partir do valor do coeficiente angular das curvas de *ln (X/X₀)* em função do tempo (*t*), utilizando o software Excel.

4.2.8 Análise estatística dos dados

O delineamento estatístico empregado foi inteiramente casualizado e foi constituído das cinco concentrações de ácido ascórbico antes e após a liofilização. Os dados obtidos nas análises físico químicas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a 5% por meio do programa Infostat.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 pH E ACIDEZ TITULÁVEL

Os dados do pH e da acidez titulável das maçãs antes e após a liofilização e reidratação encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de pH e acidez titulável (g ácido málico·100 mL⁻¹ de polpa de maçã) em maçãs Fuji *in natura*, liofilizadas e reidratadas, tratadas com ácido ascórbico.

TRATAMENTOS	pH	Acidez (g ácido málico·100 mL ⁻¹ de polpa de maçã)
<i>In natura</i> + 0% AA*	4,99±0,009 A	0,09±0,0107 E
<i>In natura</i> + 1% AA	4,32±0,006 D	0,31±0,0305 AB
<i>In natura</i> + 2% AA	4,00±0,021 G	0,36±0,0263 A
<i>In natura</i> + 3% AA	3,92±0,009 H	0,46±0,0143 A
<i>In natura</i> + 4% AA	3,79±0,009 I	0,76±0,0048 A
Liofilizada + 0% AA	4,64±0,006 B	0,09±0,0016 F
Liofilizada + 1% AA	4,46±0,006 C	0,11±0,0005 D
Liofilizada + 2% AA	4,17±0,006 E	0,13±0,0004 D
Liofilizada + 3% AA	4,14±0,009 F	0,17±0,0003 C
Liofilizada + 4% AA	4,20±0,006 DE	0,19±0,0007 BC
CV(%)	0,29	7,38

* AA = ácido ascórbico.

** Média ± erro padrão da média.

*** Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observou-se que os valores do pH das maçãs *in natura* e liofilizadas diminuiriam com o aumento da concentração de ácido ascórbico (AA) com

exceção das maçãs liofilizadas e tratadas com 4% de AA (4,20). O valor do pH das maçãs *in natura* sem adição de AA mostrou-se superior estatisticamente com relação ao das maçãs dos demais tratamentos. Neste trabalho os valores encontrados para o pH nas maçãs *in natura* variaram de 3,79 a 4,99, valores estes superiores ao encontrado por Goularte, Antunes e Antunes (2000) que ao trabalhar com maçã Fuji, observaram valor em torno de 3,76. Para as maçãs liofilizadas e reidratadas os valores de pH variaram de 4,14 a 4,64. Frutos com valores de pH maiores possuem melhor aceitabilidade na patabilidade, pois são menos ácidos.

Com relação aos valores da acidez titulável encontrados para as maçãs, observa-se que houve acréscimo conforme o aumento das concentrações de AA, isso explica também o decréscimo que ocorreu no pH dos frutos com as concentrações utilizadas de AA. Os valores da acidez titulável para as maçãs *in natura* variaram de 0,09 a 0,76 g ácido málico·100 mL⁻¹ de polpa, Fontes et al.(2008) ao estudarem maçã cv. Royal Gala *in natura* sem aplicação de ácido ascórbico encontraram valor de 0,39 g ácido málico·100 mL⁻¹ de polpa para a acidez titulável das maçãs. Para as maçãs liofilizadas e reidratadas os valores de acidez titulável variaram de 0,09 a 0,19 g ácido málico·100 mL⁻¹ de polpa.

Comparando os tratamentos para os teores de acidez titulável, observa-se que as maçãs *in natura* tratadas com AA nas concentrações 2%, 3% e 4% mostraram-se superiores estatisticamente aos demais tratamentos, com exceção do tratamento *in natura* + 1% de AA. A alteração do pH e acidez é explicada pela perda de compostos ácidos durante o processo de sublimação.

Excluindo a testemunha, em todos os casos, comparando as amostras liofilizadas e *in natura*, o valor de pH foi maior para as maçãs liofilizadas e reidratadas. Por outro lado, excluindo a testemunha os teores de acidez foram menores para as maçãs liofilizadas e reidratadas.

5.2 ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE

Os resultados para determinação da atividade de água e umidade para as maçãs Fuji encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores do teor de atividade de água e umidade (%) em maçãs Fuji *in natura*, liofilizadas e reidratadas, tratadas com ácido ascórbico.

TRATAMENTOS	ATIVIDADE DE ÁGUA	UMIDADE (%)
<i>In natura</i> + 0% AA*	0,98±0,002 A	89,32±0,141 A
<i>In natura</i> + 1% AA	0,97±0,001 A	89,46±0,430 A
<i>In natura</i> + 2% AA	0,98±0,005 A	89,48±0,451 A
<i>In natura</i> + 3% AA	0,97±0,004 A	90,17±0,421 A
<i>In natura</i> + 4% AA	0,98±0,002 A	88,50±0,129 A
Liofilizada + 0% AA	0,98±0,006 A	91,23±1,996 A
Liofilizada + 1% AA	0,98±0,003 A	93,91±1,861 A
Liofilizada + 2% AA	0,99±0,001 A	89,30±3,640 A
Liofilizada + 3% AA	0,98±0,002 A	95,51±0,633 A
Liofilizada + 4% AA	0,98±0,003 A	90,19±0,843 A
CV(%)	0,58	2,86

* AA = ácido ascórbico.

** Média ± erro padrão da média.

*** Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os valores para atividade de água das maçãs *in natura* variaram de 0,97 a 0,98 valores próximos ao encontrado por Córdova (2006) que ao trabalhar com maçãs comerciais *in natura* verificou uma atividade de água de 0,987, enquanto que Paes (2005) verificou uma atividade de água de 0,988 para a maçã Gala.

Os valores da atividade de água das maçãs liofilizadas e reidratadas variaram de 0,98 a 0,99. Não houve diferença estatística significativa na atividade de água das maçãs *in natura* e das liofilizadas e reidratadas tratadas com AA.

Com relação a umidade dos frutos *in natura*, observam-se valores variando de 88,50 a 90,17% valores estes superiores aos encontrados por De Moura et al. (2007) que ao trabalhar com maçã Fuji *in natura* encontraram valor para umidade de 84,20%.

Os valores da umidade para as maçãs liofilizadas e reidratadas variaram de 89,30 a 95,51%. Para a umidade não houve diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos.

De modo geral para os valores de atividade de água as maçãs liofilizadas e reidratadas apresentaram aumento nos valores, com exceção dos frutos da testemunha e com 4% de AA.

A umidade dos frutos aumentou após a liofilização e reidratação com exceção das maçãs com 2% de AA que apresentou maior valor de umidade quando comparada com a *in natura*.

5.3 COR

Observou-se na Tabela 4 que os valores para o parâmetro a^* das maçãs *in natura* variaram de -7,90 a -9,49, indicando coloração próxima ao verde, os valores encontrados são inferiores aos de Haminiuk et al. (2005) que observaram valor de cor a^* da polpa em maçã Fuji de 1,75 (coloração próxima ao vermelho). Para o parâmetro de cor b^* foram encontrados valores de 25,76 a 29,73, indicando coloração próxima ao amarelo. Para o parâmetro L^* os valores encontrados foram de 71,04 a 76,60 que indica que as maçãs apresentaram coloração mais claras. Os valores encontrados para os parâmetros b^* e L^* foram inferiores aos encontrados por Haminiuk et al. (2005) que foi de 31,00 e 92,93 respectivamente.

Córdova (2006) trabalhando com maçã Fuji encontrou valores superiores para a cor a^* que variaram de 0,13 a -0,11, valores inferiores para a

cor b^* (17,88 a 20,81) e para a cor L^* o autor encontrou valores semelhantes aos deste trabalho, variando de 69,57 a 69,91.

Corrêa (2013) trabalhando com maçã Gala liofilizada, encontrou os seguintes valores para os componentes colorimétricos: a^* (7,219), b^* (35,801) e L^* (81,521).

Para o componente colorimétrico a^* , as maçãs liofilizadas com 0% AA mostraram-se superiores estatisticamente as dos tratamentos *in natura* + 2% AA, *in natura* + 3% AA, e as liofilizadas com adição de AA nas concentrações 1%, 2%, 3% e 4%. Enquanto que para o componente colorimétrico b^* as maçãs liofilizadas com 0% AA mostraram-se superiores estatisticamente as do tratamento liofilizada + 2% AA. Com relação ao componente colorimétrico L^* as maçãs *in natura* + 1% AA apresentaram-se superiores estatisticamente as maçãs dos demais tratamentos, com exceção das maçãs *in natura* + 4% AA.

Tabela 4 - Valores dos componentes colorimétricos a^* , b^* e L^* em maçãs Fuji *in natura* e liofilizada, tratadas com ácido ascórbico.

Tratamentos	a^*	b^*	L^*
<i>In natura</i> + 0% AA*	-7,90±0,726 AB	29,73±2,560 A	71,10±1,467 B
<i>In natura</i> + 1% AA	-8,53±0,237 ABC	26,27±1,669 AB	76,60±0,900 A
<i>In natura</i> + 2% AA	-8,88±0,737 BCD	25,76±0,771 AB	71,04±0,920 BC
<i>In natura</i> + 3% AA	-9,49±0,751 CD	25,89±1,643 AB	73,43±2,985 B
<i>In natura</i> + 4% AA	-8,58±0,267 ABCD	26,27±1,809 AB	75,21±1,577 AB
Liofilizada + 0% AA	-2,80±1,222 A	24,65±1,322 AB	56,15±1,538 D
Liofilizada + 1% AA	-9,06±0,769 BCD	23,32±1,424 AB	64,82±4,238 BCD
Liofilizada + 2% AA	-11,22±0,617 D	21,43±1,927 B	63,29±2,152 CD
Liofilizada + 3% AA	-10,90±0,459 CD	22,90±2,602 AB	64,08±1,361 CD
Liofilizada + 4% AA	-11,58±0,432 E	27,06±2,731 AB	68,25±1,998 BCD
CV(%)	13,23	13,26	5,43

* AA = ácido ascórbico

** Média ± erro padrão da média

*** Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade

Há uma diferença da luminosidade (L^*) das maçãs *in natura* para as maçãs liofilizadas e reidratadas, sendo que as maçãs *in natura* apresentam maiores valores de L^* , ou seja, são mais claras. As maçãs liofilizadas e reidratadas apresentam valores menores de L^* apresentaram luminosidade menor que as maçãs *in natura*. A perda de luminosidade não é desejada, pois os consumidores preferem maçãs mais claras, o que foi observado nas maçãs *in natura*.

Para o componente colorimétrico a^* as maçãs apresentaram após a liofilização e reidratação valores menores quando comparadas com as *in natura* com exceção das maçãs liofilizadas e reidratadas 0% de AA.

Comparando as maçãs *in natura* com as liofilizadas e reidratadas observa-se que as maçãs *in natura* apresentaram maiores valores para o colorímetro b^* com exceção a maçã *in natura* com 4% de AA.

5.4 ÁCIDO ASCÓRBICO

Os cálculos de ácido ascórbico foram realizados em base úmida. Na Tabela 5 observa-se que os valores do teor do ácido ascórbico da maçã *in natura* (25,64 mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa) diminuíram após a liofilização (11,54 mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa).

Os valores encontrados para a maçã *in natura* foram inferiores ao encontrado por Moreira (2005), que trabalhando com maçã “Royal Gala” minimamente processada encontrou valor de 35,14 mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa. Chitarra (1999) aponta que o corte dos tecidos aumenta a atividade enzimática, resultando em perda rápida de ácido ascórbico.

Observou-se que as maçãs *in natura* apresentaram valores superiores de ácido ascórbico (25,64 mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa) quando comparadas as maçãs liofilizadas (11,54 mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa), ocorrendo diferença estatística entre os tratamentos. A perda do ácido

ascórbico se deve possivelmente a quebra do vácuo no processo de liofilização.

Vieira (2010) estudou a influência da espessura e da temperatura de congelamento de fatias de abacaxi e observou que a maior retenção de vitamina C foi para as fatias de abacaxi com a menor espessura, o que podia ser atribuído à maior taxa de congelamento e, conseqüentemente, menor tempo de liofilização, devido aos cristais de gelo formado ser menores, levando assim à menor destruição de tecido celular e favorecendo a preservação do nutriente no interior do produto.

Tabela 4 - Valores dos teores de ácido ascórbico (mg ác. ascórbico·100g⁻¹ polpa) em maçãs Fuji *in natura* e liofilizada.

Tratamento	Ácido Ascórbico (mg ác. ascórbico·100g ⁻¹ polpa)
<i>In natura</i> + 0% AA*	25,64±1,696 A
Liofilizada + 0% AA	11,54±2,221 B
CV(%)	18,41

* AA = ácido ascórbico

** Média ± erro padrão da média

*** Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade

5.5 CINÉTICA DE SECAGEM

A Figura 6 apresenta a linearização do primeiro termo da solução analítica de Crank (1975) para placa infinita, dada pela Equação 3, para as fatias de maçã Fuji com espessura de 0,5 cm submetidas à operação de liofilização.

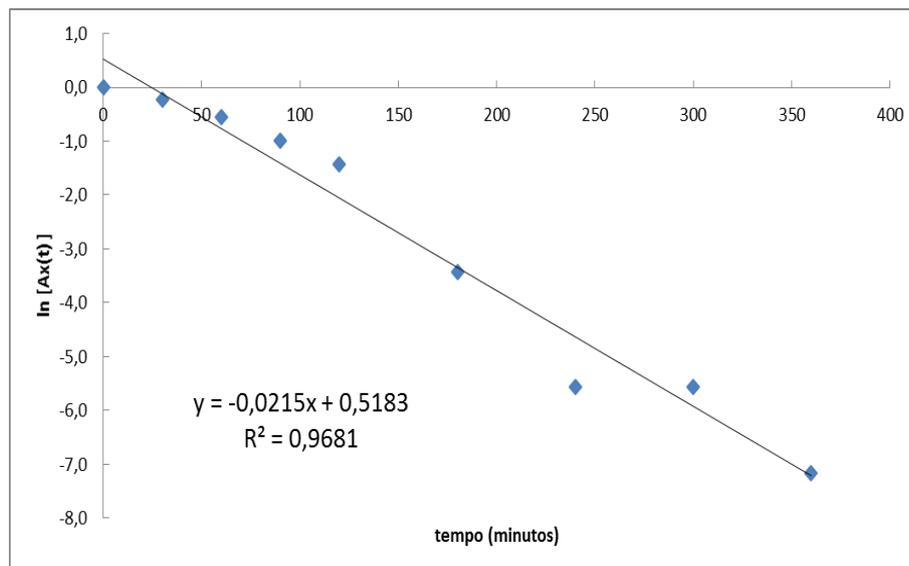


Figura 6 - Cálculo do coeficiente de difusão efetiva da água durante a liofilização das fatias de maçã de espessura 0,5 cm a partir da linearização da solução analítica de Crank (1975), representada na Equação 3.

É possível verificar na Figura 6 que o logaritmo da umidade adimensional decresce linearmente com o tempo. As maçãs com espessura de 0,5 cm apresentaram decréscimo do logaritmo da umidade adimensional até chegar em teores baixo de água, conforme o tempo de liofilização.

A difusividade efetiva da água (D_{ef}) determinada através da equação 3 para as amostras de maçã foi de $2,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A segunda lei de Fick ajustou-se adequadamente aos dados experimentais de liofilização das fatias de maçã de 0,5 cm de espessura, uma vez que o coeficiente de determinação foi maior que 0,90, $R^2 > 0,90$.

Côrrea (2013) encontrou difusividade efetiva menor para maçã Gala liofilizada com espessura 0,5 cm e congelada a $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ de $6,60 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valor bastante superior ao encontrado no presente trabalho. Essa diferença possivelmente está relacionada à diferença da cultivar de maçã estudada e pela taxa de congelamento trabalhada no presente estudo, no qual o aquecimento das amostras ocorreu por convecção natural do ar ambiente.

A difusividade efetiva engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo

ajuste de valores experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão de seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material (OLIVEIRA; OLIVEIRA; PARK; 2006).

6 CONCLUSÃO

Para as análises de pH observou-se que conforme houve um aumento da concentração de ácido ascórbico o pH diminuiu, dificultando a ação da enzima polifenoxidase. A acidez aumentou conforme o pH diminuiu e a liofilização ocasionou a diminuição da acidez.

Os valores de atividade de água e umidade permaneceram próximas, tanto para maçã *in natura* quanto para maçã liofilizada e reidratada.

Para análise de cor, a liofilização ocasionou a perda de luminosidade nos frutos. Já para a análise de teor de ácido ascórbico após a liofilização observou-se redução do teor nas frutas. As concentrações 1% e 4% de AA proporcionaram coloração mais clara nas maçãs *in natura* e liofilizada com reidratação, respectivamente.

A difusividade efetiva (D_{eff}) encontrada para este trabalho foi de $2,85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

As maçãs liofilizadas apresentaram decréscimo no teor de ácido ascórbico e perda de luminosidade. Porém a liofilização é uma alternativa para a comercialização de frutas, devido à sua praticidade (maçãs fatiadas prontas para o consumo), vida de prateleira estendida e baixa atividade de água, que torna a fruta menos suscetível aos microrganismos.

REFERÊNCIAS

AGRIANUAL 2013: **Anuário da agricultura brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, p. 480, 2013.

BENASSI, M. T.; ANTUNES, A. J. A comparison of metaphoric and oxalic acids as extractand solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v.31, n.4, p. 507-513, 1988.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. Livraria Varela, São Paulo: SP, 3 ed., p. 5 – 6, 2001.

BLEICHER, J. História da macieira. In: EPAGRI (Org.). **A cultura da macieira**. Florianópolis: EPAGRI, 2006. p. 29-36.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos Físico-químicos para análise de alimentos**. Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018, 2005.

CHITARRA, M. I. F. Alterações bioquímicas do tecido vegetal com o processamento mínimo. In: SEMINÁRIO SOBRE HORTALIÇAS MINIMAMENTE PROCESSADAS, Piracicaba. **Palestra**. Piracicaba: Esalq – USP, 1999, 9p.

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

CIE – **Commission Internationale de l'Eclairage**. Colorimetry. Vienna: CIE publication, 2 ed., 1996.

COLLA, L. M.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento—sua influência sobre os alimentos. **Vetor-Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v. 13, n. 1, p. 53-66, 2007.

CORDOVA, K. R. V. **Desidratação osmótica e secagem convectiva de maçã Fuji comercial e industrial**. Dissertação. Universidade Federal do Paraná, 2006.

CORRÊA, N. G.; **Efeito da velocidade de congelamento sobre a liofilização, reidratação e atributos de qualidade de fatias de maçã**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, p.93, 2013.

COSTA, A. C. **Estudo de conservação de pêsego [*Prunus persica* (L.) Batsch] minimamente processado**. 77p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciências–Ciência e Tecnologia Agroindustrial) –Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas–2010.

CRANK, John. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, 2 ed., p 414, 1975.

CRUZ, G. A. **Desidratação de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Editora Globo, p. 208, 1990.

DE MELO, L. M. R.; **Produção e mercado da maçã brasileira**, Embrapa Uva e Vinho, Circular Técnica nº 64, Bento Gonçalves, RS, 2006.

DE MOURA, S. C. S. R. et al. Determinação da vida-de-prateleira de maçã-passa por testes acelerados. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 1, p. 141-148, 2007.

DORANTES-ALVAREZ, L.; CHIRALT, A. Color of minimally processed fruits and vegetables as affected by some chemical and biochemical changes. In: ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; LOPEZ-MALO, A. (Eds.) Minimally processed fruits and vegetables. **Aspen Publishers**, Gaithersburg MA, EUA, p. 111-126, 2000.

FANTE, L. **Estudo da cinética de branqueamento e de secagem por ar quente e liofilização do alho (*Allium sativum* L.)**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre: RS, 2011.

FIORAVANÇO, J. C. Maçã brasileira: da importação à auto-suficiência e exportação – a tecnologia como fator determinante. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 56- 67, mar. 2009.

FONTES, L. C. B.; SARMENTO, S. B. S.; SPOTO, M. H. F.; DIAS, C. T. D. S. Conservação de maçã minimamente processada com o uso de películas comestíveis. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 28, n. 4, p. 872-880, 2008.

GOMES, J. C.; OLIVEIRA, G. F. **Análises Físico-químicas de Alimentos**. Editora UFV, Viçosa: MG, 1. Reimpressão, p. 177 – 181, 2012.

GOMES, P. **Fruticultura Brasileira**. 2007. São Paulo: Nobel. 13^o edição. p. 446, 2007.

GOULARTE, V. D. S.; ANTUNES, E. C.; ANTUNES, P. L. Qualidade de maçã Fuji osmoticamente concentrada e desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 160-163, 2000.

HAMINIUK, C. W. I.; OLIVEIRA, C. R. G.; BAGGIO, É. C. R.; MASSON, M. L. Efeito de pré-tratamentos no escurecimento das cultivares de maçã Fuji e Gala após o congelamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1029-1033, 2005.

HARDER, M. N. C. **Efeito do urucum (*Bixa orellana L.*) na alteração de características de ovos de galinhas poedeiras**. 74 p. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP. Brasil, 2005.

IGLESIAS, I.; ECHEVERRÍA, G.; LOPEZ M. L. Fruit color development, anthocyanin content, standard quality, volatile compound emissions and consumer acceptability of several 'Fuji' apple strains. **Scientia Horticulturae**, v.137, p.138-147, 2012.

KREUZ, C. L.; BENDER, R.J.; BLEINCHER, J. História e Importancia Econômica da macieira. In: **Manual da cultura da macieira**. Florianópolis, p. 13-25, 1986.

LU, Y.; YEAP, F. L. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. **Food Chemistry**, v.68, p.81-85, 2000.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Método de Tillmans modificado**. 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>, Acessado em: 12/05/2016.

MARQUES, L. G. **Liofilização de Frutas Tropicais**. 2008, 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: SP, 2008.

MELLO, L. M. R. Aspectos socioeconômicos. In: NACHTIGALL, G. R. **Frutas do Brasil: maçã: produção**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p. 10-16, 2004.

MOREIRA, G. C. **Caracterização fisiológica de maçã 'Royal Gala' minimamente processada, submetida a diferentes tratamentos**. 2005. 162 p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Agronomia–Horticultura), Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal-SP, v. 26, n.1, p. 181-189, Jan/Abr., 2006.

OLIVEIRA, T. M.; SOARES, N. F. F.; PAULA, C. D.; VIANA, G. A. Uso da embalagem ativa na inibição do escurecimento enzimático de maçãs. **Ciências Agrárias**, Londrina, v.29, n.1, p.117-128, 2008.

ORREGO-ALZATE, C. E. **Congelación y Liofilización de Alimentos**. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, p. 172, 2008.

PAES, S. S. **Estudo da impregnação a vácuo de maçãs (var. Gala)**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis – SC. 2005. 86p.

PETRI, J.L. Formação de flores, polinização e fertilização. In: EPAGRI: **A cultura da macieira**. Florianópolis, 2006. p.229-260.

PETRI, J.L.; LEITE, G.B.; COUTO, M.; FRANCESCATTO, P. Avanços na cultura da macieira no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, Volume especial, p. 48 - 56, 2011.

RIGHETTO, A. M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**, Tese de Doutorado, FEA/UNICAMP, 176 p.,2003.

SARAIVA, S. H; ZEFERINO, L. B.; JUNQUEIRA, M. S.; SILVA, C. S.; TEIXEIRA, L. J. Q. Avaliação de agentes preservantes do escurecimento enzimático no processo de secagem de maçã. **Enciclopédia biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.6, N.11; 2010.

SATO, A. J.; ROBERTO, S. R. **A Cultura da Macieira no Paraná**. http://www.uepg.br/uepg_departamentos/defito/htm/labiovegetal/anais/Maca.pdf>. Acessado em 01/06/2015.

SANCHES-FERRER, A.; FRANCISCO, L.; GARCIA-CARMONA, F. Partial purification of soluble potato polyphenol oxidase by partitioning in an aqueous two-phase system. **J. Agricult. Food Chem.**, v. 41, p. 1219-1224, 1993.

SILVA, P. P. M. **Conservação de polpa de juçara (*Euterpe edulis*) submetida à radiação gama, pasteurização, liofilização e atomização**. 2013, 255 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo, Piracicaba: SP, 2013.

SILVA, M. V.; ROSA, C. I. L. F.; VILAS BOAS, E. V. B. Conceitos e métodos de controle do escurecimento enzimático no processamento mínimo de frutas e hortaliças. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.27, n.1, p.83-96, 2009.

SILVA, S. **Frutas no Brasil**. São Paulo. Ed. Empresa das Artes, p. 169-171. 1996.

SOUZA, A. F.; **Análise dos métodos mais eficientes na inibição do escurecimento enzimático em frutas e hortaliças**. Universidade do Estado de Mato Grosso, Câmpus de Barra do Bugres, MT, Brasil, 2012. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15; p. 117 – 124, 2012.

USDA. **National Nutrient Database for Standard Reference**. Release 28. Disponível em <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl> Acesso em 15 de maio de 2016.

VIEIRA, A. P. **Efeitos das Condições de Congelamento Sobre Atributos de Qualidade de Fatias de Abacaxi Liofilizado**. 2010, 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, São José do Rio Preto: SP, Janeiro 2010.

WILEY, R. C. **Minimally processed refrigerated fruits and vegetables**. London: Chapman & Hall, p. 357, 1994.

YE, S., YAO, Y. X., HENG, Z., DU, Y. P., CHEN, F. & WEI, S. W. Polyphenolic compound and the degree of browning in processing apple varieties. **Agricultural Sciences in China**, 6(5), 607-612, 2007.