

TRABAJOS DE INVESTIGACION

**EFEITO DO ARMAZENAMENTO NOS TEORES DE
ÁCIDO ASCÓRBICO E BETA-CAROTENO EM GOIABA
(*Psidium guayava* L.) LIOFILIZADA**

*João Nunes Nogueira,¹ José Soybihe Sobrinho,² Roland
Vencosvsky² e Homero Fonseca¹*

Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", Piracicaba, São Paulo, Brasil

RESUMO

Objetivou-se neste trabalho estudar a retenção do ácido ascórbico e beta-caroteno em goiaba liofilizada conservada em frascos de vidro âmbar, hermeticamente fechados, por um período de 18 meses à temperatura ambiente (em média de 25°C). Paralelamente estudou-se também as características sensoriais ("flavor") do produto reconstituído.

Os resultados indicaram que durante a liofilização as perdas de ácido ascórbico e de beta-caroteno foram de 8.13% e 0.63% respectivamente, e que durante o armazenamento as maiores perdas ocorreram nos seis primeiros meses, e daí por diante foram se atenuando até tornarem-se praticamente nulas. A avaliação sensorial da polpa reconstituída mostrou que a retenção do "flavor" do produto foi boa.

Os valores de ácido ascórbico e de beta-caroteno foram adaptados à curva de Gompertz, a qual mostrou-se adequada para explicar a redução do

Manuscrito revisado recebido: 13-9-78.

1 Departamento de Tecnologia Rural, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP, São Paulo, Brasil.

2 Departamento de Genética, E.S.A. "Luiz de Queiroz".

teor destes elementos durante o armazenamento da goiaba liofilizada.

A excelente retenção de ácido ascórbico e a razoável retenção de beta-caroteno durante o processamento e armazenamento da goiaba liofilizada, acrescida do bom "flavor" da polpa reconstituída, demonstram a importância desse processo para a conservação e armazenamento de polpas de frutas.

INTRODUÇÃO

A liofilização de alimentos começou a ser empregada comercialmente por volta de 1955 (1). Desde então, a indústria neste setor cresceu bastante, existindo atualmente no mercado diversos produtos liofilizados de excelente qualidade.

Quando comparada com outros processos de conservação de alimentos, a liofilização apresenta vantagens indiscutíveis, com relação à qualidade do produto obtido. Segundo Harper e Tappel (2) e Fonseca, Nogueira e Leme Jr. (3) o produto liofilizado reúne as vantagens de ter o seu peso bastante reduzido e reidratar quase que instantaneamente, conservando as características sensoriais e nutritivas do produto ("in natura").

A maioria dos processos empregados pelas indústrias deixa muito a desejar, principalmente com relação a preservação de vitaminas. Estudando o teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras, Fonseca e Nogueira (4) e Fonseca, Nogueira e Marcondes (5) constataram este fato, destacando de modo especial, a perda de ácido ascórbico que ocorre durante a industrialização da goiaba.

Vários autores tem estudado a estabilidade de vitaminas, especialmente ácido ascórbico e beta-caroteno, em frutas e hortaliças liofilizadas. Segundo Kallistratos e Sengsbuch (6), Hamed e Foda (7), Carballido e Liso Rubio (8) e Leme Jr., Fonseca e Nogueira (9), a perda de ácido ascórbico é insignificante durante a liofilização. Entretanto, Lempka, Prominski e Sulkowska (10) e Popovskii e Ivasyuk (11) relataram que, dependendo do produto, podem ocorrer perdas de 10 até 50% da vitamina durante aquele processo. O emprego de alguns aditivos (12) retém de maneira significativa o ácido ascórbico em frutas liofilizadas tanto durante a desidratação como também durante o armazenamento do produto a temperatura ambiente.

Kyzlink e Curdova (13, 14) constataram que a perda de ácido ascórbico em morango liofilizado foi pequena ou mesmo nula

durante armazenamento. Lempka e Prominski (15, 16) e Foda, Hamed e Abd-Allah chegaram praticamente às mesmas conclusões. Por outro lado, Pordab, Piechanowski e Maik (18) e Nogueira, Fonseca e Leme Jr. (19) ressaltaram a importância do tipo de embalagem e afirmaram que, dependendo das condições de armazenamento, podem ocorrer perdas acentuadas no produto desidratado.

Com relação ao beta-caroteno, vários autores (3, 8, 9, 17) concluíram que a perda desta *pró-vitamina em frutas* é praticamente nula durante a liofilização. Shibasaki, Asano e Itoh (20) verificaram que, se o produto, liofilizado for armazenado em temperaturas abaixo de 20°C, o beta-caroteno é bastante estável. Entretanto, à temperatura ambiente, a perda desta *pró-vitamina* pode ser bem elevada, principalmente se o produto não estiver ao abrigo do ar (9, 16).

Tendo em vista o exposto, decidiu-se realizar o presente estudo com o objetivo de verificar, em goiaba liofilizada, a retenção do ácido ascórbico e do beta-caroteno, bem como, as variações nas características sensoriais do produto durante armazenamento prolongado à temperatura ambiente.

MATERIAL E MÉTODO

O material utilizado no experimento foi a variedade de goiaba IAC-4, de frutos de polpa vermelha, melhorada através de seleção massal no Departamento de Genética da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Os frutos foram colhidos em estado de pleno amadurecimento e em seguida transportados para o Departamento de Tecnologia Rural, onde foram preparados para o processamento.

A polpa de goiaba apresentando Brix médio de 9.5°C, foi obtida cortando-se os frutos em quatro partes e passando através de peneiras de malhas de 2 mm, separando-se desta maneira, as sementes.

A desidratação da polpa foi efetuada em seguida, em um liofilizador VIRTIS modelo 10145 MRBA, de laboratório. O material foi congelado a -40°C na própria câmara do aparelho e, a seguir, feito o vácuo. A pressão absoluta na câmara de desidratação foi mantida em 0.1 mm de mercúrio e a temperatura do condensador foi de aproximadamente -60°C. O controle da liofilização foi feito por termopares inseridos na polpa. Durante a

maior parte do processo, a temperatura da polpa, permaneceu em torno de -20°C . Após a elevação da temperatura da polpa, sua permanência por duas horas a 40°C , foi considerada como sendo o final da operação. O tempo total de desidratação foi em torno de 16 horas. O vácuo da câmara foi quebrado com nitrogênio e a polpa liofilizada colocada em sacos plásticos e triturada com o auxílio de um cilindro de madeira. O material assim preparado, na forma de pó, foi colocado em 36 frascos de vidro âmbar, fechados com tampas de plástico, parafinados e armazenados à temperatura ambiente (temperatura média de 25°C). Em cada frasco foram colocadas 25 g de material liofilizado.

As análises de ácido ascórbico e beta-caroteno foram efetuadas: a) na fruta fresca (polpa); b) imediatamente após a liofilização e, c) a intervalos de um mês, durante 18 meses.

O método usado para a dosagem do ácido ascórbico foi o fotocolorimétrico, de acordo com a técnica de Orsini e Paula Santos, modificada por Leme Jr. e Malavolta (21). A técnica utilizada na determinação do beta-caroteno foi a de Hausheer *et al.* (22), com algumas modificações introduzidas por Fonseca, Nogueira e Marcondes (5).

Paralelamente as análises químicas, foi feita a avaliação das características sensoriais ("flavor") do produto reconstituído na forma de néctar com 15° Brix. Dez julgadores, especialmente treinados para este tipo de análise, avaliaram o produto de acordo com a seguinte escala de notas: 1 – péssimo; 2 – ruim; 3 – regular; 4 – bom e 5 – ótimo. A avaliação foi feita em cabines individuais dotadas de luz vermelha.

Todas as determinações foram feitas em duplicata.

Os valores de ácido ascórbico e beta-caroteno foram inicialmente submetidos a uma análise de variância (23), os quais foram posteriormente adaptados a curva de Gompertz. Esta curva tem a expressão geral:

$$Y = k a^{b^x}, \text{ portanto}$$

$$\log Y = \log k + (\log a) b^x$$

sendo Y a variável dependente, e x a independente.

Para estimar os coeficientes k , a e b , utilizou-se o processo descrito por Croxton e Cowden (24). Afim de avaliar a adequação da curva estimaram-se os valores esperados de Y , através de k , a e

b. Com estes valores e os observados calculou-se o coeficiente k o qual é indicativo da maior ou menor adequação.

Para o ácido ascórbico obteve-se a equação:
$$\log Y = 2.875028 + 0.011149 (0.82100)^x$$

sendo Y o teor de ácido ascórbico e x os meses de armazenamento ($x = 0, 1, 2, 3, \dots, 18$).

Para o beta-caroteno obteve-se a equação:
$$\log Y = 0.16785 + 0.344737 (0.822985)^x$$

Para avaliar as alterações do "flavor" da polpa reconstituída (néctar), calculou-se a média das notas dadas pelos dez julgadores para cada período de armazenamento, as quais foram submetidas a uma análise da variância com emprego de regressão (polinômios ortogonais). Desta maneira isolaram-se os quadrados médios dos efeitos linear, quadrático, cúbico, de 4^o e 5^o graus ficando como resíduo o quadrado médio dos desvios restantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises do ácido ascórbico e do beta-caroteno estão contidos no Tabela 1. As notas atribuídas pelos julgadores na avaliação sensorial ("flavor") da polpa reconstituída (néctar) estão no Tabela 2.

Pelos resultados pode-se observar que as perdas de ácido ascórbico e de beta-caroteno durante a liofilização foram muito pequenas: 8.13^o/o e 0.63^o/o, respectivamente. Pode-se observar também que no primeiro terço do período estudado, a redução no teor do ácido ascórbico e de beta-caroteno foi de 22,0 mg/100 g e 1,240 mg/100 g, respectivamente. No segundo terço, isto é, do 7^o ao 12^o mes, a redução foi de 4,0 mg/100 g e 0.265 mg/100 g e finalmente do 13^o ao 18^o mes a redução foi de 1.5 mg/100 g e 0,135 mg/100 g. Isto indica, portanto que as maiores perdas ocorrem nos 6 primeiros meses e daí por diante vão se reduzindo até tornarem-se praticamente nulas.

Os dados do teor de ácido ascórbico foram inicialmente submetidos a uma análise da variância, a qual indicou uma redução desta vitamina ao longo do armazenamento, significativa ao nível de 1^o/o de probabilidade (Tabela 3). A curva de Gompertz

TABELA 1

TEORES MEDIOS DE ÁCIDO ASCÓRBICO E BETA-CAROTENO
NA POLPA DE GOIABA "IN NATURA" E LIOFILIZADA

Material "in natura" Epoca das análises	Acido ascórbico mg/100 g	Beta-caroteno mg/100 g
Material "in natura"	80.5	0.30
Pós-liofilização		
{ Teórico	(847.4)	(3.16)
{ Real	778.5	3.14
1o. mes	774.0	3.13
2o. mes	769.0	2.86
3o. mes	759.0	2.56
4o. mes	758.5	2.40
5o. mes	758.0	2.14
6o. mes	756.5	1.90
7o. mes	754.0	1.82
8o. mes	753.5	1.76
9o. mes	755.0	1.75
10o. mes	754.5	1.72
11o. mes	753.0	1.68
12o. mes	752.5	1.64
13o. mes	753.5	1.62
14o. mes	752.0	1.59
15o. mes	747.5	1.54
16o. mes	751.0	1.52
17o. mes	751.5	1.52
18o. mes	751.0	1.50

utilizada para análise da variação dos resultados mostrou-se adequada, pois o coeficiente de correlação entre os valores observados e estimados foi de $R = 0.9470$ (Figura 1).

Quanto ao beta-caroteno o análise da variância também indicou uma redução significativa ao nível de 1^o/o de probabilidade no decorrer do armazenamento (Tabela 3). A curva de Gompertz também utilizada para explicar a variação do teor de beta-caroteno, mostrou-se adequada pois o coeficiente de corre-

TABELA 2

ANALISE SENSORIAL ("FLAVOR") DO NECTAR DA POLPA DE GOIABA "IN NATURA" E LIOFILIZADA

Epoca das análises	Julgadores										Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Polpa "in natura"	3	3	3	3	3	3	5	4	4	4	3.5
Pós-liofilização	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	3.5
1o. mes	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	3.6
2o. mes	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3.8
3o. mes	4	3	4	4	4	3	4	4	4	4	3.8
4o. mes	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	3.9
5o. mes	3	3	3	4	4	4	4	4	4	5	3.8
6o. mes	5	4	4	4	4	5	4	4	4	3	4.1
7o. mes	4	4	3	3	4	4	5	4	3	3	3.7
8o. mes	3	4	4	4	4	3	4	4	5	3	3.8
9o. mes	5	5	4	4	4	3	4	4	4	4	4.1
10o. mes	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	3.8
11o. mes	5	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4.0
12o. mes	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	3.9
13o. mes	4	4	4	3	3	3	4	4	5	4	3.8
14o. mes	4	4	5	4	3	4	4	3	3	3	3.7
15o. mes	3	3	4	4	3	4	4	4	4	3	3.6
16o. mes	4	3	3	3	3	4	4	4	4	4	3.6
17o. mes	4	3	3	3	3	4	4	4	4	3	3.5
18o. mes	4	3	3	3	3	3	4	4	4	4	3.5

Valores: 1 - Péssimo 4 - Bom
 2 - Ruím 5 - Ótimo
 3 - Regular

lação entre os valores observados e os estimados, em cada ponto, foi de $R = 0.9760$ (Figura 2).

Se nos reportarmos ao teor de ácido ascórbico imediatamente após a liofilização, veremos que o mesmo foi de 778.5 mg/100 g (Tabela 1). Com base na curva de Gompertz espera-se uma estabilização do teor, em volta de 750 mg/100 g com o armazenamento

TABELA 3

ANALISE DA VARIÂNCIA DOS TEORES DE ÁCIDO ASCÓRBICO
E BETA-CAROTENO OBSERVADOS NO DECORRER DE 18 MESES
DE ARMAZENAMENTO DA POLPA LIOFILIZADA

Fonte de variação	GL	Acido ascórbico		Beta-caroteno	
		QM	F	QM	F
E tratamentos	18	133.3594	17.06**	0.6127	510.58**
Dentro	19	7.8157	—	0.0012	—
Total	37	—	—	—	—

** Significativo ao nível de $P \leq 0.01$.

CV = 1.70/o.

prolongado, o que corresponde a uma perda de apenas 3.60/o desta vitamina, o que significa uma excelente conservação.

Para o beta-caroteno, cujo teor no material pós-liofilizado foi de 3.14 mg/100 g, espera-se após armazenamento a longo prazo, uma estabilização em torno de 1.47 mg/100 g com perda de 53.20/o desta pró-vitamina.

Para avaliar as possíveis alterações do “flavor” da polpa reconstituída, calculou-se a média das notas dadas pelos 10 julgadores em cada período de armazenamento (Tabela 2). Estas foram posteriormente submetidas a uma análise da variância com o emprego de regressão (polinômios ortogonais). Tal análise indicou não haver tendência significativa de alteração do “flavor”, com significância apenas no efeito quadrático (Tabela 4). As médias para cada etapa de armazenamento variaram de 3.2 a 4.1 ou seja, de regular para bom. A nota média de 3.75 serve, pois, como representativa do “flavor” do produto liofilizado em todo o período de armazenamento.

Pela Figura 3, pode-se observar que as médias das notas dadas pelos julgadores foram melhores e praticamente crescentes até o 11º mês quando então houve um decréscimo acentuado das mesmas, para finalmente tender a se estabilizar no 17º e 18º meses. A explicação mais viável para este fato é que os julgadores passaram a apreciar mais as amostras após as primeiras avaliações,

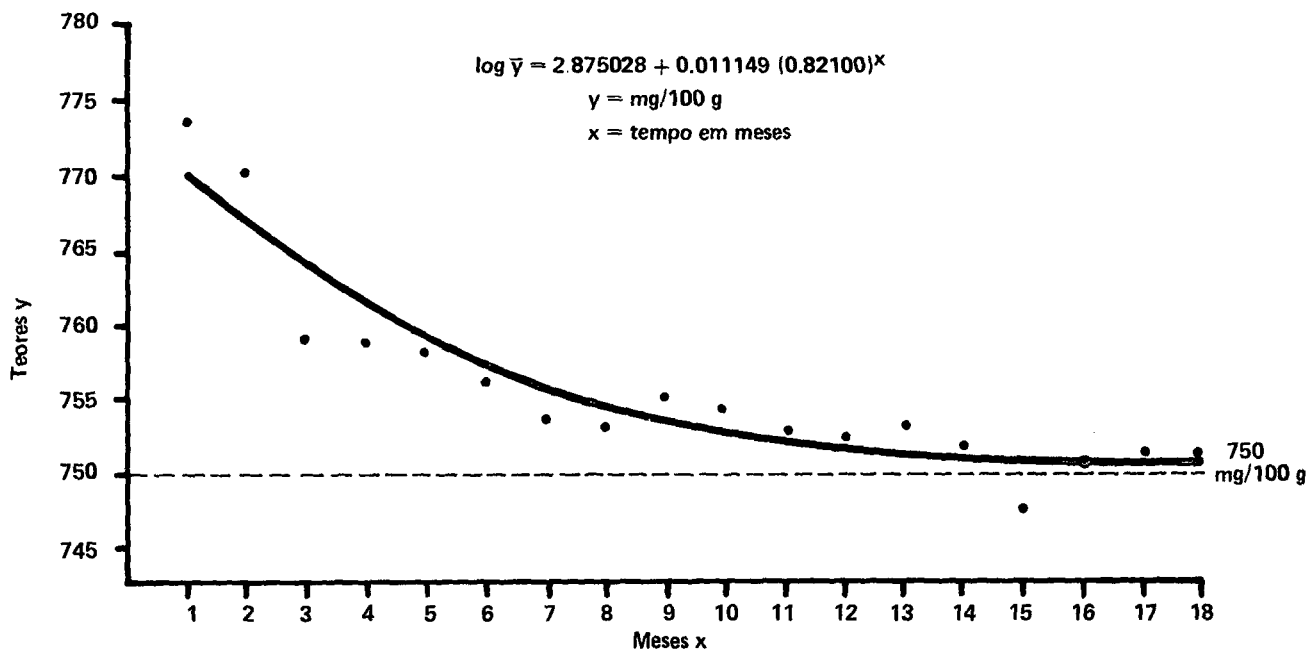


FIGURA 1

Adaptação da curva de Gompertz aos dados da perda do teor de vitamina C em goiaba liofilizada durante o armazenamento

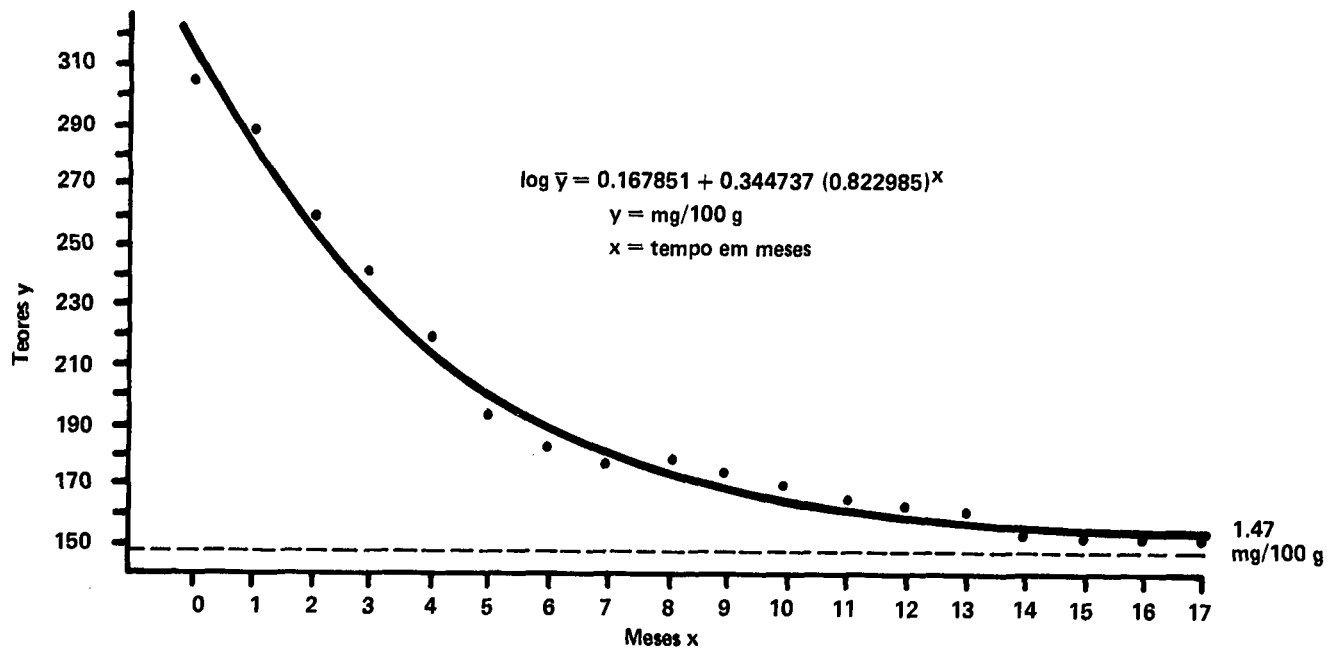


FIGURA 2

Adaptação da curva de Gompertz aos dados da perda do teor de beta-caroteno em goiaba liofilizada durante o armazenamento

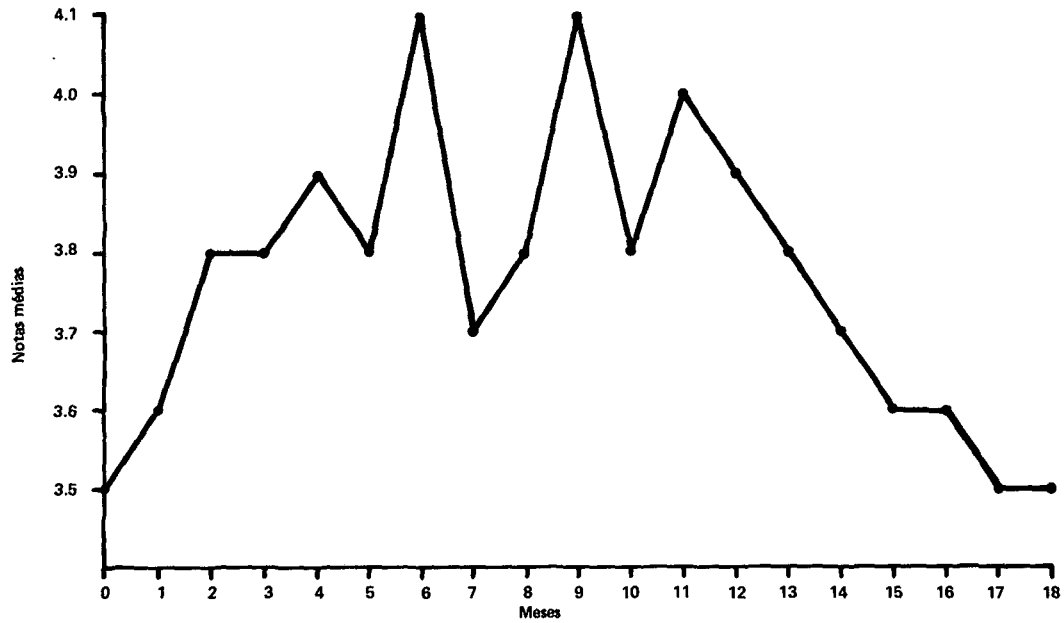


FIGURA 3

Evolução das médias da avaliação sensorial ("flavor") do néctar da polpa de goiaba "in natura" e liofilizada

TABELA 4

**ANALISE DA VARIÂNCIA DOS VALORES ATRIBUIDOS NA
AVALIAÇÃO SENSORIAL DO NECTAR DE GOIABA,
RECONSTITUIDO DE POLPA DE GOIABA LIOFILIZADA E
ARMAZENADA ATÉ 18 MESES**

Fonte de variação	GL	QM	F
Linear	1	0.0340	2.56
Quadrático	1	0.3885	29.21**
Cúbico	1	0.0068	0.51
4o.	1	0.000019	0.00
5o.	1	0.0215	1.62
Desvio de regressão	13	0.0133	—
Total	18	—	—

** Significativo ao nível de $P \leq 0.01$.

uma vez que o néctar não é um produto comum entre nós. Somente após o 11o. mês de armazenamento é que os julgadores passaram a detectar diferenças devidas à perda de “flavor” do produto. Pela observação do histograma, tudo parece indicar que se o experimento fosse prolongado até 24 meses de armazenamento, as médias das notas continuariam a decrescer, o que é perfeitamente compreensível tendo-se em vista o longo período de armazenamento. De qualquer maneira temos um fator realmente positivo, pois até o 18o. mês de armazenamento não houve depreciação do “flavor” do produto em relação ao julgamento inicial.

Outra observação interessante é que não houve erro experimental, uma vez que o efeito quadrático é significativo (Tabela 4).

Considerando a excelente retenção de ácido ascórbico, a razoável retenção de beta-caroteno, acrescida do bom “flavor” da polpa reconstituída em relação a polpa fresca, a goiaba liofilizada pode ser considerada um produto de alta qualidade tanto do ponto-de-vista nutricional como sensorial. Entretanto, no caso do beta-caroteno, fazem-se mister outros estudos no sentido de melhorar as condições de armazenamento, que evitem as perdas

pronunciadas que se verificaram (84^o/o do total das perdas) nos primeiros seis meses de armazenamento.

SUMMARY

RETENTION OF ASCORBIC ACID AND BETA-CAROTENE IN FREEZE-DRIED RED GUAVA PULP (*Psidium guayava* L.) DURING STORAGE

The retention of ascorbic acid, beta-carotene and sensory properties of freeze-dried red guava pulp stored during 18 months in hermetically sealed brown glass flasks, at room temperature (ca. 25°C) was studied.

The results showed that the losses during freeze-drying were of 8.13^o/o for ascorbic acid and 0.63^o/o for beta-carotene. During storage more pronounced losses of these elements occurred during the first six months, becoming progressively smaller and almost irrelevant at the end of the period. The sensory evaluation of the reconstituted pulp showed that the retention of flavor was good.

A Gompertz curve was fitted to observe data and showed to be efficient in explaining the trend of reduction for both elements under study.

The excellent retention of ascorbic acid, the relatively fair retention of beta-carotene during processing and storage of freeze-dried red guava pulp, and the good conservation of flavor of the reconstituted pulp are evidences of the importance of this process for preserving and storing fruit pulps.

BIBLIOGRAFIA

1. Bird, K. Freeze-drying of fruits and berries. Washington, D. C., U. S. Department of Agriculture, 1966, 6 p.
2. Harper, J. C. & A. L. Tappel. Freeze-drying of food products. In: *Advances in Food Research*. Vol. VII. New York, Academic Press, Inc., 1957. p. 171-234.
3. Fonseca, H., J. N. Nogueira, & J. Leme Jr. Variação do teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas liofilizadas. *O SOLO* Año LXIV (No. 2): 53-59, 1972.
4. Fonseca, H. & J. N. Nogueira. Conteúdo de ácido ascórbico em produtos industrializados de goiaba. *Arq. Bras. Nutrição*, 24:135-139, 1968.
5. Fonseca, H., J. N. Nogueira, & A. M. S. Marcondes. Teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras. *Arch. Latino-amer. Nutr.*, 19:9-16, 1969.

6. Kallistratos, G. & R. Von Sengbusch. Comparison of the losses in various food components under freeze-drying and other drying methods. **Nutr. Dieta**, 6:193-202, 1964.
7. Hamed, M. G. E. & Y. H. Foda. Freeze-drying of onions, **Z. Lebensm. Untersuch-Forsch.**, 130:220-227, 1966.
8. Carballido, A. & M. J. Liso Rubio. Use of lyophilization for the preservation of strawberries. (Aplicación de la liofilización a la conservación de fresas). **An. Bromatol.**, 22:229-254, 1970.
9. Leme Jr., J., H. Fonseca & J. N. Nogueira. Variação do teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em cereja das Antilhas (*Malpighia puniceifolia* L.) liofilizada. **Arch. Latinoamer. Nutr.**, 23:207-215, 1973.
10. Lempka, A., W. Prominski & J. Sulkowska. Losses of L-ascorbic acid during lyophilization of selected berries. **Pr. Zakresu Towarozn. Chem., Wysz. Szk. Ekon. Poznaniu Zesz. Nauk.**, Ser. I, No. 26: 23-37, 1966.
11. Popovskii, V. G. & N. T. Ivasyuk. Chemicotechnological investigation of fruits and berries for sublimation drying. **Tr. Mold. Nauch-Issled Inst. Pishch. Prom.**, 8:40-51, 1968.
12. Fonseca, H., J. N. Nogueira & J. Leme, Jr. Influência de alguns compostos químicos na retenção do ácido ascórbico em frutas liofilizadas. **Anais da ESALQ**, 29:317-326, 1972.
13. Kyzlink, V. & M. Curdova. Stability of L-ascorbic acid and natural coloring in freeze-dried strawberries. **Prumysl Potravin**, 16:277-280, 1965.
14. Kyzlink, V. & M. Curdova. Comparison of the preservation of L-ascorbic acid and anthocyanins in strawberries preserved by freeze-drying and heat sterilization. **Potravin Technol.**, 9:41-53, 1966.
15. Lempka, A. & W. Prominski. L-ascorbic acid in freeze-dried berries. **Przem. Spozyw.**, 20:402-404, 1966.
16. Lempka, A. & W. Prominski. Changes in the vitamin contents of lyophilized fruits and vegetables. **Nahrung**, 11:267-276, 1967.
17. Foda, Y. H., M. G. E. Hamed & M. A. Abd-Allah. Preservation of orange and guava juices by freeze-drying. **Food Technol.**, 24:1392-1398, 1970.
18. Pordab, Z., J. Piechanowski & L. Maik. Powdered vegetable-cereal and fruit-cereal purees for children. II. Losses of L-ascorbic acid and beta-carotene and the shelf life of the powdered purees during storage. **Przem. Spozyw.**, 21:109-118, 1971.
19. Nogueira, J. N., H. Fonseca, & J. Leme Jr. Efeito da embalagem na preservação do teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas liofilizadas. **O SOLO**, Ano LXIV (No. 1):62-68, 1973.
20. Shibasaki, K., M. Asano & K. Itoh. Freezing and freeze-drying of foods. III. Changes of color and carotene during storage of freeze dried carrot and pumpkin. **Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi**, 13: 7-13, 1966.
21. Leme, Jr., J. & E. Malavolta. Determinação fotométrica do ácido ascórbico. **Anais da ESALQ, USP (Piracicaba)**, 7:115-129, 1950.

22. Hausheer, W., H. Moor, S. Novile, P. B. Mueller & H. Wagner. Vitamin assay in foods with chemical-physical methods. **Schweiz Lebensmittelbuch**. Vol. 1. 5a. edição. Basle, 1960.
23. Gomes, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 5a. ed. São Paulo, Brasil, Livraria Nobel, S. A., 1973.
24. Croxton, F. E. & D. J. Cowden. **Applied General Statistics**. 2nd. ed. New York, N. Y., Prentice Hall Inc., 1955.