

“INFLUÊNCIA DE ALGUNS COMPOSTOS QUÍMICOS NA
RETENÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM FRUTAS
LIOFILIZADAS” *

HOMERO FONSECA **

JOÃO NUNES NOGUEIRA **

JORGE LEME JUNIOR ***

RESUMO

No presente trabalho foram estudados os efeitos do EDTA, do metabissulfito de potássio e de metabissulfito + ácido tartárico na retenção do ácido ascórbico durante a liofilização e posterior armazenamento de cereja das Antilhas e de morango.

Os resultados e as análises estatísticas mostraram que todos os tratamentos foram significativamente superiores às testemunhas, observando-se também que o tratamento metabissulfito de potássio + ácido tartárico foi ligeiramente melhor que os demais tratamentos, porém não estatisticamente significativo.

INTRODUÇÃO

O emprego da liofilização como método de conservação de alimento é relativamente recente. O processo apresenta a grande vantagem de desidratar o alimento a vácuo utilizando baixas temperaturas, resultando um produto de alta qualidade.

De um modo geral, os processos que as indústrias empregam para conservar os alimentos deixam muito a desejar, principalmente no que diz respeito à preservação de vitaminas. Estudando o teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras, FONSECA & NOGUEIRA (1968) e FONSECA *et al.* (1969) constataram este fato, destacando de modo especial, a perda de ácido ascórbico que ocorre durante a industrialização da goiaba.

* Agradecemos à FAPESP pelo liofilizador a nós cedido, à USAID pelo equipamento analítico e à ex-Cadeira de Horticultura da ESALQ pelas cerejas das Antilhas fornecidas. Entregue para publicação em 4-1-73.

** Depart.º de Tecnologia Rural.

*** Professor aposentado do Depart.º de Tecnologia Rural.

A estabilidade do ácido ascórbico durante o processo de liofilização tem sido objeto de muitas pesquisas. Assim, KALLISTRATOS & SENGBUSCH (1964), KALLISTRATOS *et al.* (1965), HAMED & FODA (1966) e CARBALLIDO *et al.* (1970) verificaram que a perda de ácido ascórbico era insignificante durante a liofilização. Entretanto, outros autores como TITOV *et al.* (1964), LEMPKA *et al.* (1966) e POPOVSKII & IVASYUK (1968) afirmaram que, dependendo do alimento, pode ocorrer uma perda de 10 a 50% da vitamina durante o citado processo. Por outro lado GINETTE & KAUFMAN (1968) e PORDAB *et al.* (1971) citaram que, dependendo das condições de armazenamento, podem também ocorrer perdas apreciáveis de ácido ascórbico no produto desidratado.

Segundo SANTAGOSTINO & SAPETTI (1963), a estabilidade do ácido ascórbico está condicionada à presença de algumas substâncias, como é o caso do SO₂ que tem a capacidade de retardar a sua oxidação. Em 1965, FUKUDA (1965) realizou várias experiências procurando testar a estabilidade do ácido ascórbico em presença de alguns compostos químicos. Verificou êle que o cloreto de sódio, ácido cítrico, peptona, glicina e dehidroacetato de sódio tinham a capacidade de estabilizar o ácido ascórbico, porém, na ausência de cobre. FUKUDA *et al.* (1966 a) chegaram à mesma conclusão utilizando alginato de sódio. Entretanto, na presença de cobre, apenas este último se mostrou eficiente (FUKUDA *et al.*, 1966 b).

DRAUDT & HUANG (1966), trabalhando com frutas liofilizadas constataram a eficiência do SO₂ na retenção de ácido ascórbico, principalmente, em condições mínimas de umidade. Em estudo semelhante, FERRIOLS *et al.* (1968) verificaram que o SO₂ além de aumentar a retenção do ácido ascórbico, melhorou as propriedades organoléticas e permitiu empregar temperaturas mais elevadas, diminuindo assim o tempo de desidratação do produto.

Tendo em vista estes fatos, os autores se propuseram, neste trabalho, a estudar a influência de alguns compostos químicos na retenção do ácido ascórbico durante a liofilização e armazenamento do produto desidratado, em cereja das Antilhas e morango, frutas consideradas como ótimas fontes daquela vitamina.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A cereja das Antilhas (*Malpighia punicifolia* L.) utilizada neste trabalho foi coletada no pomar da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e o morango (*Flagaria vesca* L.) foi adquirido no mercado local, ambas em estado de pleno amadurecimento, tendo sido utilizadas apenas as partes comestíveis das mesmas.

Métodos

a) Preparo das polpas (purê) para liofilização

O purê das polpas foi obtido da seguinte maneira:

Cereja das Antilhas: por esmagamento contra peneiras de malhas de 2 mm, ficando separadas as sementes.

Tratamento: foi imediatamente adicionado à polpa, o sal sódico do EDTA, dissolvido na menor quantidade de água, de maneira a permitir uma concentração de 300 ppm no purê, e a seguir liofilizados.

Morango: retirados o pedúnculo e as sépalas e desintegrado em liquidificador. Imediatamente antes da desintegração os morangos foram submetidos a dois tipos de tratamentos sendo, a seguir, liofilizados.

Tratamento 1: imersão em solução de metabissulfato de potássio a 1%, durante 30 minutos.

Tratamento 2: imersão em solução contendo 1% de metabissulfato de potássio, mais 5% de ácido tartárico, durante 30 minutos.

b) Liofilização

A liofilização dos purês foi feita logo em seguida, em um liofilizador SULENE, modelo único. Os purês foram congelados a -40°C e, a seguir feito o vácuo. Durante a liofilização 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 calor para sublimação foi suprido através de resistências elétricas contidas no interior das três prateleiras e controladas, por meio de termostatos, para permanecerem à temperatura de 40°C . A marcha da desidratação foi controlada por termômetros (pares térmicos) colocados no seio do purê. Durante a desidratação, a temperatura do purê permaneceu em torno de -20°C . Após a elevação da temperatura, sua permanência durante duas horas a 40°C , foi considerada como sendo o final da desidratação. O vácuo no liofilizador foi quebrado com introdução do gás nitrogênio. Os pós resultantes foram colocados em frascos de vidro âmbar de 100 ml, fechados com tampas plásticas, parafinados e colocados em caixas de papelão ao abrigo da luz.

Para a cereja das Antilhas foi feita apenas uma liofilização e para o morango foram feitas duas, identificadas por morango I e II.

c) Análises químicas

As análises de ácido ascórbico foram efetuadas: a) na fruta fresca (purê), b) imediatamente após a liofilização e c) a intervalos de um mês, por períodos variáveis, a saber:

cereja das Antilhas	— 10 meses
morango I	— 2 meses
morango II	— 3 meses

O método utilizado para dosagem do ácido ascórbico foi o fotocolorimétrico de ORSINI & PAULA SANTOS (1943), modificado por LEME JR. & MALAVOLTA (1950) e que se baseia na reação entre o ácido ascórbico e o reativo de Tillmans. O colorímetro usado foi o Coleman Junior, modelo 6D e comprimento de onda 540 nm.

A umidade foi determinada por diferença de peso da amostra seca em estufa a 110°C, sob vácuo de 60 mm de mercúrio, até peso constante.

A determinação do Brix foi efetuada em refratômetro manual Bauch & Lomb, modelo GD 8861, (0-60%).

Todas as determinações foram feitas em duplicata.

d) Análise estatística

Para a análise estatística dos resultados foi feita a análise da variância, com utilização do teste F (GOMES, 1970). A comparação das médias foi feita pelo teste Tukey, sendo este aplicado somente nos casos em que os valores de F eram significativos ao nível de 5 ou 1% de probabilidade (não foi calculado para o morango, pois o experimento teve pouca duração). Foi também calculado o coeficiente de variação (C.V.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises químicas constam dos QUADROS 1 e 2 e representam a média das determinações. Os resultados da análise estatística constam dos QUADROS 3 e 4.

Como se pode observar todos os tratamentos apresentaram resultados positivos. Com relação à cereja das Antilhas (ver QUADRO 1) o tratamento com EDTA foi bastante eficiente na retenção do ácido ascórbico, principalmente durante o processo de desidratação. Nesta fase a perda da vitamina no material tratado não chegou a 7%, nível este bastante satisfatório em comparação com a testemunha que sofreu uma perda duas vezes e meia maior. Embora na literatura pesquisada não tenha sido encontrada nenhuma citação

QUADRO 1. — Influência do tratamento com EDTA no teor de ácido ascórbico em cereja das Antilhas liofilizada.

Época da análise	Testemunha mg/100g	Tratado mg/100g
Polpa fresca *	695	695
Matéria seca **	8338	8440
Pós-liofilização ***	6921	7767
1.º mês	5600	6485
2.º mês	5671	6196
3.º mês	5351	6140
4.º mês	5351	6123
5.º mês	5335	6123
6.º mês	5101	5848
7.º mês	4575	5560
8.º mês	4300	5370
9.º mês	4065	5150
10.º mês	4000	5100
Perda no processo	17%	6,8%
Perda no armazenamento	42%	34%
Perda mensal média	4,2%	3,4%

* Brix — 8,0

** Resultados que seriam obtidos se não houvesse perda durante a liofilização

*** Umidade — 4,0%

QUADRO 2. — Influência do tratamento com metabissulfito de potássio e ácido tartárico no teor de ácido ascórbico em morango liofilizado.

Época da Análise	Morango I mg/100g			Morango II mg/100g		
	Test.	Trat. 1	Trat. 2	Test.	Trat. 1	Trat. 2
Polpa fresca *	55	55	55	37	49	51
Matéria seca **	753	753	753	709	708	700
Pós-liofilização ***	440	716	728	449	588	601
1.º mês	430	711	725	435	577	595
2.º mês	413	700	718	428	571	590
3.º mês	—	—	—	420	565	586
Perda no processo	41,6%	5%	3,4%	36,7%	17%	14%
Perda no armaze- namento	6%	2,2%	1,3%	6%	4%	2,4%
Perda mensal média	3%	1,1%	0,6%	2%	1,3%	0,8%

* Brix — Morango I : 7,0

Morango II: 5,0

** Resultados que seriam obtidos se não houvesse perda durante a liofilização

*** Umidade — 4,0%

QUADRO 3. — Análise estatística dos resultados da cereja das Antilhas liofilizada

F. de Variação	G.L.	SQ	QM	F	Δ
E Tratamentos	1	4182112,00	4182112,00	269,68**	
E Meses	10	12702618,46	1270261,84	81,91**	650,04
Resíduo	10	155075,00	15507,50		
Total	21	17039805,46			

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade — C. V. = 2,2%

QUADRO 4. — Análise estatística dos resultados do morango liofilizado

F. de Variação	G.L.	SQ	QM	F
E Repetições	1	32930,04	32930,04	17,40**
E Tratamentos	11	296083,46	26916,67	14,22**
Resíduo	11	20817,46	1892,49	
<i>Total</i>	23	349830,96		C.V. = 7,0%
E Testemunha	3	134229,38	44743,12	23,64**
E Tratamento 1	3	11539,00	3846,33	2,03
E Tratamento 2	3	6844,50	2281,50	1,21

C.V. = 3,8%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

com relação ao emprego do EDTA, o resultado obtido era de se esperar pois, segundo SANTAGOSTINO & SAPETTI (1963) a estabilidade do ácido ascórbico está condicionada à presença de substâncias que sejam capazes de retardar a sua oxidação. Outros autores como TITOV *et al.* (1964), LEMPKA *et al.* (1966) e POPOVSKII & IVASYUK (1968) afirmaram que, dependendo do alimento, podem ocorrer perdas de até 50% da vitamina durante a liofilização, se nenhum tratamento preventivo for aplicado. A perda verificada durante o armazenamento pode ser considerada razoável em se tratando de uma substância facilmente oxidável e considerando-se não só que o produto foi armazenado à temperatura ambiente como também que o tempo de armazenamento foi relativamente longo. Realmente tudo indica que, dependendo das condições de armazenamento, podem ocorrer perdas apreciáveis de ácido ascórbico no produto desidratado (GINNETTE & KAUFMAN, 1968 e PORDAB *et al.*, 1971). Durante o período citado a perda no material tratado foi 8% menor do que a perda sofrida pela testemunha, sendo a perda mensal média de 3,4 e 4,2%, respectivamente.

A análise estatística dos resultados demonstrou existir uma diferença altamente significativa tanto entre os tratamentos (material tratado e não tratado) como também entre épocas de análises (meses).

Para o morango (ver QUADRO 2) a combinação de metabissulfito de potássio com ácido tartárico (Trat. 2) revelou possuir grande eficiência na retenção do ácido ascórbico no produto liofilizado. Quando utilizado sozinho, o metabissulfito de potássio (Trat. 1) apresentou também uma eficiência bastante razoável. A perda de ácido ascórbico pela testemunha, durante a desidratação, foi bastante elevada (41,6 e 36,7% respectivamente, nas liofilizações morango I e II) em comparação com o Trat. 1 (5 e 17%) e Trat. 2 (3,4 e 14%). Às conclusões semelhantes chegaram também SANTAGOSTINO & SAPETTI (1963), FUKUDA *et al.* (1966) e DRAUDT & HUANG (1966). FERRIOLS *et al.* (1968) verificaram que o SO₂ além de aumentar a retenção do ácido ascórbico ainda melhorou as propriedades organolépticas do produto desidratado. Durante o armazenamento pôde-se observar também que a perda total da vitamina no material tratado foi insignificante, principalmente em Morango I (2,2% no Trat. 1 e 1,3% no Trat. 2). Do mesmo modo a perda mensal média do mesmo material foi igualmente insignificante. Por razões que desconhecemos os tratamentos utilizados foram bem mais eficientes em Morango I do que em II, pois em ambos os casos foram utilizadas as mesmas condições de processamento, acondicionamento e armazenamento.

A análise estatística dos resultados demonstrou existir uma diferença altamente significativa entre os tratamentos (testemunha, Trat. 1 e Trat. 2). Para os Trats. 1 e 2 não houve diferença estatística significativa entre épocas de análise (meses), porém para a testemunha foi constatada uma diferença estatística altamente significativa. Este fato vem demonstrar mais uma vez a eficiência dos tratamentos utilizados.

CONCLUSÕES

Desta maneira conclui-se que:

- a) os três tratamentos utilizados para proteger o ácido ascórbico, contra a oxidação, foram eficientes.
- b) dentre os tratamentos, a associação de metabissulfito de potássio com ácido tartárico produziu efeitos ligeiramente superiores aos demais.
- c) novas pesquisas deverão ser efetuadas com aqueles tratamentos abordando também o aspecto das propriedades organolépticas dos produtos tratados, antes que se possa recomendar sua aplicação generalizada.

SUMMARY

INFLUENCE OF SOME CHEMICAL COMPOUNDS ON THE RETENTION OF ASCORBIC ACID IN FREEZE-DRIED FRUITS.

In the present work the effects of EDTA, potassium metabisulfite and potassium metabisulfite + tartaric acid were studied in the retention of ascorbic acid during freeze-drying and storage of West Indies cherry (*Malpighia punicifolia* (L.) and of strawberry (*Flagaria vesca* L.).

The results and the statistical analysis showed that all treatments were significantly superior to the control. It was also observed that potassium metabisulfite + tartaric acid was slightly better than the other treatments but not statistically significant.

LITERATURA CITADA

- CARBALLIDO, A., L. RUBIO & J. MARIA, 1970. — Use of lyophilization for the preservation of strawberries. *An. Bromatol.*, 22:229-54.
- DRAUDT, H. N. & I. Y. HUANG, 1966 — Effect of moisture content of freeze-dried peaches and bananas on changes during storage related to oxidative and carbonylamine browning. *J. Agr. Food Chem.*, 14:170-76.
- FERRIOLS, B. L., J. V. CARBONELL & F. PINAGA, 1968 — Effect of drying conditions on the quality of freeze-dried green beans. *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 8:371-80.
- FONSECA, H. & J. N. NOGUEIRA, 1968 — Conteúdo de ácido ascórbico em produtos industrializados de goiaba. *Arq. Bras. Nutrição*, 24:135-39.
- FONSECA, H., J. N. NOGUEIRA & A. M. S. MARCONDES, 1969 — Teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras. *Arch. Lat. Nutricion*, 19:9-16.
- FUKUDA, T., 1965 — Stabilities of ascorbic acid, ascorbate, erythorbic acid and sodium erythorbate solutions coexisting in foods. I. Using redistilled water. *Showa Yakka Daigaku Kiyō*, 3:91-99.
- FUKUDA, T., M. ISHIBASHI & A. KOSUKA, 1966 a — Effect of food additives on the stability of ascorbic acid and sodium ascorbate solutions. I. Use of redistilled water. *Showa Yakka Daigaku Kiyō*, 4:35-42.
- FUKUDA, T., K. MIYAKAWA & K. RO, 1966 b — Effect of food additives on stability of ascorbic acid and sodium ascorbate solutions. III. Sodium alginate. *Shokuhin Eiseigaku Za Zasshi*, 7:508-13.
- GINNETTE, L. F. & V. F. KAUFMAN, 1968 — Freeze-drying of foods. In: TRESSLER, D. K., W. B. V. ARSDEL & M. J. COPLEY, eds. — *The Freezing Preservation of Foods*, vol. 3, The Avi. Publ. Co. p. 377-403.
- GOMES, F. P., 1970 — *Curso de Estatística Experimental*, 4.^a ed., Piracicaba, E.S.A., "Luiz de Queiroz" p. 29-41.

- HAMED, M. G. E. & Y. H. FODA, 1966 — Freeze-drying of onions. *Z. Lebensm. Untersuch. — Forch.*, 130:220-27.
- KALLISTRATOS, G. & R. SENGBUSCH, 1964 — Comparison of the losses in various food components under freeze-drying and other drying methods. *Nutr. Dieta*, 6:193-202.
- KALLISTRATOS, G., E. RICHTER & R. SENGBUSCH, 1965 — Grundlagen für die industrielle verwendung der gefriertrocknung zur "Konservierung" von obst und gemuse. *Die Industrielle obst-und Gemüseverwertung*, 5, marz.
- LEME Jr., J. & E. MALAVOLTA, 1950 — Determinação fotométrica do ácido ascórbico. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, Univ. de S. Paulo, 7:116-129.
- LEMPKA, A., W. PROMINSKI & J. SULKOWSKA, 1966 — Losses of L-ascorbic acid during lyophilization of selected berries. *Pr. Zakresu Towarozn. Chem., Wyszka Szk. Ekon. Poznaniu Zesz. Nauk., Ser. I N.º 26*, 23-27.
- ORSINI, D. & O. PAULA SANTOS, 1943 — Determinação da vitamina C em alguns frutos brasileiros pelo colorímetro fotoelétrico. *Separata da Resenha Clínico-Científica*, S. Paulo. Ano XII (12).
- POPOVSKII, V. G. & N. T. IVASYUK, 1968 — Chemicotechnological investigation of fruits and berries for sublimation drying. *Tr. Mold. Nauch. Issled Inst. Pishch. Prom.* 8:40-51.
- PORDAB, Z., J. PIECHANOWSKI & L. MAIK, 1971 — Powdered vegetable-cereal and fruit-cereal purees for children. II. Losses of L-ascorbic acid and B-carotene and the shelf life of the powdered purees during storage. *Przem-Spozyw*, 21:109-18.
- SANTAGOSTINO, E. A. & C. SAPETTI, 1963 — Ascorbic acid oxidation in the presence and absence of SO₂. *Ann. Sper. Agrar.*, 17:561-81.
- TITOV, N. N., T. P. PETROVSKAYA & T. N. SAKHAROVA, 1964 — The vitamin C content in products dried by sublimation. *Sb Tr. Leningr. Inst. Soc. Torgovli*, N.º 23, 95-99.

