

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Integer ut turpis at augue molestie fringilla eu vel lectus. Aenean id urna est, vitae elementum libero. Nulla tristique diam ut dolor commodo cursus bibendum massa dictum. Integer a lacus eu nulla ornare blandit. Curabitur id quam velit. Sed sapien justo, posuere id ornare non, auctor eget purus. Nunc tincidunt mi est. Proin cursus quam non quam lobortis ac tristique nunc elementum. Aliquam quam neque, pellentesque id accumsan a, suscipit a eros. Mauris elementum gravida nisl et placerat. Morbi malesuada ante ut eros dapibus venenatis.

TECNOLOGIAS PARA INOVAÇÃO NAS CADEIAS EUTERPE



José Dalton Cruz Pessoa
Gustavo Henrique de Almeida Teixeira
Editores

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

TECNOLOGIAS PARA INOVAÇÃO NAS CADEIAS EUTERPE

Editores

José Dalton Cruz Pessoa

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

Embrapa
Brasília, DF
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Unidade responsável pelo conteúdo e edição
Embrapa Instrumentação

Comitê de Publicações da Unidade
Presidente: *João de Mendonça Naime*
Membros: *Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvea, Valéria de Fátima Cardoso.*
Membro Suplente: *Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior*
Revisor editorial: *Valéria de Fátima Cardoso*
Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*
Tratamento de ilustrações: *Gráfica Suprema*
Capa: *José Dalton Cruz Pessoa*
Edição eletrônica: *Gráfica Suprema*
1ª edição
1ª impressão (2012): 300 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
Embrapa Instrumentação

T255 Tecnologias para inovação nas cadeias euterpe / José Dalton Cruz Pessoa, Gustavo Henrique de Almeida
Teixeira editores. -- Brasília, DF : Embrapa, 2012.
343 p. ; 16 cm x 23 cm.

ISBN: 978-85-7035-089-3

1. Açaí. 2. Tecnologia de alimento. 3. Processamento. I. Pessoa, José Dalton Cruz. II. Teixeira, Gustavo Henrique de Almeida. III. Embrapa Instrumentação.

CDD 21 ED. 634.9745

664.8046

© Embrapa 2012

AUTORES

Ádina Lima de Santana
Engenharia de alimentos, graduação
Mestranda em Engenharia Química pela UFPA
adina_santana@hotmail.com

Alan Ribeiro dos Reis
Engenharia mecânica, mestrado
Docente do Centro Universitário Herminio Ometto de Araras, Araras - SP
alan_sz5@yahoo.com.br

Alessandra Ferraiolo Nogueira Domingues
Engenharia química, doutorado
Pesquisador da Embrapa Amazônia Oriental, Belém - PA
ferraiolo@cpatu.embrapa.br

André Colson Schwob
Engenharia mecânica, bacharelado
Sócio diretor da NUFruits do Brasil, Belém - PA
andre.schwob@gmail.com

Antônio Cordeiro de Santana
Engenharia agrônômica, doutorado
Professor Associado IV da Universidade Federal Rural da Amazônia
acsantana@superig.com.br

Carlos Triveño Rios
Engenharia metalúrgica, doutorado
Professor Adjunto da Universidade Federal do ABC, Santo André - SP
carlos.triveno@ufabc.edu.br

Cristiane Sanchez Farinas
Engenharia química, doutorado
Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP
cristiane@cnpdia.embrapa.br

Danielle Tupinambá Emmi

Odontologia, mestrado

Membro da Comissão de Bioética da Universidade Federal do Pará, Belém - PA

dtemmi@yahoo.com.br

Dráulio Barros de Araújo

Física médica, doutorado

Professor Titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN

draulio@neuro.ufrn.br

Edson Noriyuki Ito

Engenharia de materiais, doutorado

Professor Adjunto II da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN

ito@ufrnet.br

Elias Hage Junior

Engenharia de materiais, doutorado

Professor Associado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

elias@ufscar.br

Fagner Sousa de Aguiar

Ciência e tecnologia de alimentos, mestrado

fagnersag@hotmail.com

Gisele Vieira Ribeiro

Ciências biológicas, mestrado

gvr.bio@gmail.com

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

Eng. Agrônômica, doutorado

Professor Doutor, MS 3, RDIDP da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP

gustavo@fcfrp.usp.br

Herve Louis Ghislain Rogez

Ciências agrárias e engenharia biológica, doutorado

Professor Associado da Universidade Federal do Pará, Belém - PA

frutas@amazon.com.br

José Dalton Cruz Pessoa

Física, doutorado

Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP

dalton@cnpdia.embrapa.br

José Manoel Marconcini

Eng Materiais, doutorado

Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP

marconcini@cnpdia.embrapa.br

Karina Eder

Matemática, mestrado

karina.eder@yahoo.com.br

Kassio Michell Gomes de Lima

Química, doutorado

Professor Adjunto Nivel I da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN

kassio@ufrnet.br

Luis Carlos Trevelin

Computação, doutorado

Professor Associado da Universidade Federal de São Carlos

trevelin@dc.ufscar.br

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Engenharia de materiais, doutorado

Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP

mattoso@cnpdia.embrapa.br

Luiz Ferreira de França

Engenharia de alimentos, doutorado

Professor Associado 2 da Universidade Federal do Pará, Belém - PA

franca@ufpa.br

Marcos Arduin

Ciências biológicas, doutorado

Professor Adjunto da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

darduin@power.ufscar.br

Marcus Arthur Marçal de Vasconcelos

Engenharia de alimentos, mestrado
Pesquisador da Embrapa Amazônia Oriental, Belém - PA
marcus.vasconcelos@embrapa.br

Maria Alice Martins

Engenharia de Materiais, doutorado
Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP
mariaalice@cnpdia.embrapa.br

Nádia Cristina Fernandes Corrêa

Engenharia de Alimentos, doutorado
Professor Adjunto IV da Universidade Federal do Pará
nadia@ufpa.br

Paulo de Souza Gonçalves

Agronomia, doutorado
Pesquisador da Embrapa lotado no Instituto Agronômico (IAC), Campinas - SP
paulog@iac.sp.gov.br

Rafaella de Andrade Mattietto

Tecnologia de alimentos, doutorado
Pesquisadora da Embrapa Amazônia Oriental, Belém - PA
rafaella@cpatu.embrapa.br

Regina Fátima Feio Barroso

Odontologia, doutorado
Professor Associado II da Universidade Federal do Pará, Belém - PA
rebar@ufpa.br

Renata Natsumi Haneda

Ciências biológicas, doutorado
Bolsista da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP
renatanathaneda@gmail.com

Rita Margarete Donato Machado

Ciência dos alimentos, doutorado
Bolsista da Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
ridonato@hotmail.com

Rodrigo Rafael Mendonça dos Santos

Ciências biológicas, mestrado
rrmsantos@yahoo.com.br

Rosa Beatriz Barbosa Monteiro

Nutrição, bacharelado
rosabia2004@ig.com.br

Sandra Leandro Koizimi

Ciência da computação, mestrado
Professor II do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Carlos - SP
sandra_koizimi@yahoo.com.br

Sergio Rodrigues Fontes

Física, doutorado
Professor Associado da Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
srf@sc.usp.br

Tiago Arruda Sanchez

Física médica, doutorado
Professor Adjunto da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ
tiago@hucff.ufrj.br

Valquiria Garcia Lopes

Ciências agrárias, graduação
valquiria.lopes@yahoo.com.br

Victor Bertucci Neto

Engenharia Elétrica, doutorado
Pesquisador da Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP
victor@cnpdia.embrapa.br

*Os editores reconhecem e agradecem a colaboração dos seguintes
revisores técnicos que colaboraram para a melhoria da qualidade
dos capítulos deste livro.*

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli - UFLA

Prof. Dr. Alberto Tannús - IFSC-USP

Dr. Marcus A. M. de Vasconcelos - EMBRAPA CPATU

Prof. Dr. Luís Antônio Viotto - FEA-UNICAMP

APRESENTAÇÃO

O Brasil, em função da sua área continental que vai da Amazônia até a região Sul, apresenta uma multiplicidade de condições ecológicas que variam do equatorial e tropical ao subtropical, possui, desta forma, vários ecossistemas possuidores de uma imensa fonte de germoplasma. A literatura propõe a existência de dez centros de diversidade genética no Brasil, sendo a Amazônia a mais importante contendo cinco destes centros, entretanto, todos são áreas importantes de origem e domesticação de espécies de interesse econômico. Dentre as espécies nativas encontradas nestes centros, pode-se destacar as do gênero *Euterpe* que se destacam como Produtos Florestais Não-Madeireiros, ou seja, são utilizadas pelas comunidades como fonte de alimentos, medicamentos, materiais de construção e habitação, além de usos culturais.

As palmeiras do gênero *Euterpe*, destacando o açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.), também relacionado à espécie *Euterpe precatoria* Mart., e o palmito-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) são mais conhecidos pela produção de alimentos, tanto a deliciosa e exótica bebida denominada açaí, quanto pelo saboroso palmito, tão característicos da culinária brasileira. Além de serem fonte de alimentos estas espécies são também árvores muito bonitas e são elementos fundamentais na composição de ambientes paisagísticos característicos do modernismo.

Contudo, além dos usos tradicionais, estas espécies são também muito ricas em compostos químicos de interesse econômico, o que permite agrupá-las em uma classe denominada Produtos Químicos Florestais Não-Madeireiros. Além disso, vários outros usos têm sido recentemente descritos para estas espécies. Desta forma, o presente livro tem por objetivo reunir as mais recentes informações a respeito de algumas espécies do gênero *Euterpe*, bem como, sistematizar as diversas aplicações de cunho tecnológico que utilizam espécies deste gênero.

Espera-se que a multiplicidade de informações abordadas nos diferentes capítulos possa trazer dividendos para educadores, pesquisadores, especialistas e profissionais engajados nas cadeias produtivas das espécies do gênero *Euterpe* e mostrar as potencialidades da biodiversidade brasileira como fator de conhecimento, desenvolvimento e inovação.

Dr. Cláudio José Reis de Carvalho
Chefe Geral
Embrapa Amazônia Oriental

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Chefe Geral
Embrapa Instrumentação

PREFÁCIO

O gênero *Euterpe* popula as matas brasileiras há muitos séculos. Na Região Norte as espécies *E. oleracea* e *E. precatoria* são encontradas não apenas no Brasil, mas também nos países vizinhos que compartilham a floresta amazônica. A espécie *E. edulis* é encontrada na Mata Atlântica cujo tamanho foi reduzido a 7% da área original. A exploração desses recursos entretanto apresenta características e intensidades diferentes: no Sudeste do Brasil a *E. edulis* (jussara) foi usada como fonte de palmito até tornar-se espécie ameaçada; no Norte e em especial no nordeste paraense e Amapá, diz a lenda que populações indígenas foram presenteadas pelos deuses com o açaízeiro (*E. oleracea*) para aplacar uma grande fome. O fato é que os ribeirinhos do estuário amazônico sabem há mais de um século como preparar o fruto para alimentação cuja polpa passou a fazer parte do cardápio local. O conhecimento de como utilizar o fruto do açaízeiro e o mercado regional bem estabelecido criaram as condições para que na década de 1990 empreendedores levassem a iguaria às academias do Rio de Janeiro e daí para o resto do país, e em 2002 começasse a ser vendida no exterior (Capítulo 1).

A bolsa de frutos do açaízeiro (o Mercado do Açaí) localizado no complexo do Ver-o-peso (Belém - PA), utiliza a mesma estrutura a céu aberto e os mesmos procedimentos há décadas, mas a popularização das telecomunicações, a ampliação do mercado e a criação de pequenas e médias agroindústrias de despolpamento estão afetando o comportamento dos preços do fruto. Uma das poucas estatísticas consistentes e de longo prazo disponíveis para os atores da cadeia mostra que as oscilações de preço são sazonais e que os preços (médio, na safra e na entresafra) estão subindo como resposta ao aumento da demanda, o que pode indicar um estrangulamento na oferta de frutos. A boa notícia é que é possível aplicar a Análise Técnica para identificar uma mudança de tendência para subsidiar os negociantes nas tomadas de decisão (Capítulo 2).

O fruto do açaízeiro tem a mesma estrutura física do fruto da jussara, do açaí solteiro e do espiritosantense: uma epiderme fina revestindo um pericarpo com 1 milímetro de espessura aproximadamente, e que recobre uma semente relativamente grande. A estrutura do pericarpo guarda uma característica singular: a compartimentalidade, onde as antocianinas estão concentradas nas camadas externas e o óleo nas camadas internas (Capítulo 3). As características químicas do fruto porém são diferentes. O fruto da jussara tem cinco vezes mais antocianinas que o fruto do açaízeiro, tornando-o mais desejável no mercado de corantes alimentícios. Pouco se sabe porém das diferenças entre populações da mesma espécie, e menos ainda entre lotes da mesma população. Assim como ocorre hoje com a sobrevalorização da jussara em relação ao açaí no mercado de corantes, a caracterização em tempo real dos lotes possibilitaria criar padrões e classes de produtos de acordo com o teor comprovado de antocianinas. A espectroscopia no infravermelho próximo pode ser a ferramenta que viabilize a caracterização dos lotes ainda no dock de recepção da agroindústria. Por ser um método rápido, direto e não invasivo, a técnica quando adotada nas agroindústrias poderia ajudar a remunerar proporcionalmente os melhores fornecedores e a criar um novo paradigma de qualidade assegurada nas cadeias Euterpe (Capítulo 4).

Conhecer a evolução tecnológica no despolpamento do açaí forma um quadro histórico da cadeia e apresenta dados valiosos sobre o processo de inovação. Por exemplo: no século XIX o despolpamento era feito friccionando-se o fruto em uma peneira grossa com um pouco de água. A polpa caía em outra peneira mais fina e finalmente em no recipiente de coleta. Esse método era trabalhoso, sujava as mãos e poderia atender apenas à demanda da família. Em meados da década de 1950 foi inventada a despoldadeira vertical manual na região de Muaná - PA, construída artesanalmente de madeira. Essa ruptura tecnológica amenizou o trabalho das ‘amassadeiras’ que tinham a tarefa de despolpar o fruto, mas foi por volta de 1975 que o equipamento passou a ser construído de aço inoxidável e acionado por motor elétrico. Essa inovação incremental viabilizou o mercado de polpa de açaí para um público que já tinha transformado o consumo da polpa em mais que um hábito: um elemento cultural único. Mas a ampliação da fronteira de consumo tem exigido padrões de qualidade superiores, o que só pode ser obtido com planejamento da infraestrutura e dos equipamentos de processamento (Capítulo 5).

A instrumentação de processamento do fruto utilizada atualmente porém é a mesma há 60 anos: fricção em meio úmido para formação da emulsão. Além dos novos conhecimentos sobre o fruto, as próximas inovações devem utilizar sistemas de automação e controle industriais. O gargalo dessas automações, quando aplicadas às cadeias *Euterpe* especificamente, são as instrumentações de retroalimentação. Novamente nesse caso a espectroscopia no infravermelho próximo pode contribuir no controle de pelo menos algumas variáveis, como o teor de sólidos da polpa (Capítulo 6).

Além da etapa de despolpamento, a cadeia apresenta gargalos tecnológicos nos processos de esterelização e de desidratação. Como as polpas *Euterpe* são termosensíveis, a pasteurização prejudica tanto a fase hidrossolúvel como a lipossolúvel, reduzindo a capacidade antioxidante. Uma abordagem promissora é a micro/ultra filtração, que além de deter os microorganismos produz uma bebida clarificada (Capítulo 7). A desidratação é uma forma de reduzir os custos de armazenamento e transporte da polpa, além de aumentar o tempo de prateleira do produto e sua estabilidade. O problema, novamente, é a termosensibilidade da polpa e

o custo de alguns processos como a liofilização. Outra alternativa promissora é a extração por fluido supercrítico, com o qual é possível obter o pó desengordurado (Capítulo 8). Essas soluções são destinadas às agroindústrias, que minimamente capitalizadas e com capacidade instalada para várias toneladas por dia podem justificar o investimento em novas tecnologias. Para o batedor de açaí, que individualmente movimenta uma fração pequena da riqueza circulante na cadeia, cabe utilizar tecnologias adaptadas que garantam pelo menos a segurança do alimento. A mídia tem divulgado alguns dos casos suspeitos de contaminação, cujas causas devem ser compreendidas para que providências eficazes sejam tomadas em favor do batedor e seus clientes (Capítulo 9).

O conjunto de batedores da cidade de Belém é equivalente a uma grande agroindústria na capacidade de produção de polpa. A diferença é que os batedores estão espalhados geograficamente e não são responsabilizados pelo resíduo que produzem, onerando o ambiente, a prefeitura e portanto o contribuinte. O custo ambiental e operacional de remoção do lixo poderia ser reduzido se fossem encontradas aplicações para os resíduos, como na produção de compósitos para fabricação de peças leves (Capítulo 10), na fabricação da enzima celulase que pode ser utilizada na produção de álcool de segunda geração (Capítulo 11) ou na fabricação de carvão para geração de energia (Capítulo 12).

É fácil concluir que as cadeias *Euterpe* são ricas em oportunidades para a pesquisa e inovação. São também promissoras para os empreendedores que tenham sucesso em coordenar os diversos elos e interesses da cadeia, concentrando esforços e criando valor e confiabilidade identificáveis pelos clientes no exterior, possivelmente o maior mercado potencial para seus produtos: polpas, suplementos alimentares, cosméticos, contraste para exames de ressonância (Capítulo 13), identificador de placas bacterianas (Capítulo 14), entre outros.

Esse conteúdo foi organizado em 6 partes: A Parte I trata do mercado (Capítulos 1 e 2); a Parte II trata do fruto (Capítulos 3 e 4); a Parte III é a mais extensa e contém cinco capítulos sobre o processamento e a polpa (Capítulos 5 a 9); a Parte IV é dedicada a possíveis utilizações dos resíduos agroindustriais da cadeia (Capítulos 10 a 12) e; finalmente a Parte V apresenta duas aplicações da polpa (Capítulos 13 e 14).

Apesar de boa parte dos dados aqui apresentados terem sido obtidos a partir de fruto ou polpa de *E. oleracea*, entendemos que os resultados e conclusões podem ser estendidos aos frutos equivalentes das espécies do gênero *Euterpe*, notadamente *E. edulis*, *E. precatoria* e *E. espiritosantense*, com poucas adaptações. Com isso esperamos ter contribuído para a integração nacional das cadeias e seus atores, condição necessária à inovação e competitividade nacional no setor.

José Dalton Cruz Pessoa

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO

PREFÁCIO

PARTE I - O MERCADO

1. O MERCADO DE AÇAÍ E OS DESAFIOS TECNOLÓGICOS DA AMAZÔNIA 21

Antônio Cordeiro de Santana, José Dalton Cruz Pessoa, Ádina Lima de Santana

2. ANÁLISE DE PREÇOS DO FRUTO 41

Karina Eder, José Dalton Cruz Pessoa

PARTE II - O FRUTO

3. ANATOMIA E ONTOGENIA DOS FRUTOS DO AÇAÍZEIRO: ASPECTOS ESTRUTURAIS E MICROQUÍMICOS 63

Gisele Vieira Ribeiro, José Dalton Cruz Pessoa, Marcos Arduin

4. TECNOLOGIA NIRS PARA ANÁLISE DOS FRUTOS DE AÇAÍZEIRO E JUÇARA 81

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira, José Dalton Cruz Pessoa, Valquiria Garcia Lopes, Kássio Michell Gomes de Lima

PARTE III - A POLPA

5. PROCESSANDO O AÇAÍ COM QUALIDADE 119

André Colson Schwob

6. ANÁLISES DA BEBIDA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO 143

Sandra Maria Leandro Koizimi, José Dalton Cruz Pessoa, Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

7. MICROFILTRAÇÃO DE POLPA DE AÇAÍ 163

Renata Natsumi Haneda, Rita Margarete Donato Machado, Sergio Rodrigues Fontes

8. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE AÇAÍ EM PÓ E DESENGORDURADO 187

Luiz Ferreira de França, Rosa Beatriz B. Monteiro, Marcus A. M. de Vasconcelos, Nádia Cristina Fernandes Corrêa

9. CONTAMINAÇÃO DA BEBIDA DO AÇAÍ ENVOLVENDO O TRYPANOSOMA CRUZI 205

Herve Louis Ghislain Rogez, Fagner Sousa de Aguiar

PARTE IV - RESÍDUOS

10. APLICAÇÕES DA FIBRA DO AÇAÍ EM MATERIAIS COMPÓSITOS 231

Maria Alice Martins, José Manoel Marconcini, Edson Noriyuki Ito, Carlos Triveño Rios, Elias Hage Junior, Paulo de Souza Gonçalves, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, José Dalton Cruz Pessoa

11. RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DO AÇAÍ PARA PRODUÇÃO DE CELULASES 263

Cristiane Sanchez Farinas, Rodrigo Rafael Mendonça dos Santos, José Dalton Cruz Pessoa, Victor Bertucci Neto

12. APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA 287

José Dalton Cruz Pessoa, Alan Ribeiro dos Reis

PARTE V - APLICAÇÕES

13. USO POTENCIAL DO AÇAÍ COMO CONTRASTE EM EXAMES DE RESSONÂNCIA 307

Tiago Arruda Sanchez, Dráulio Barros de Araújo

14. PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS DO AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA MART.) COMO EVIDENCIADORES DE BIOFILME DENTAL 327

Alessandra Ferraiolo Nogueira Domingues, Danielle Tupinambá Emmi, Regina Fátima Feio Barroso, Rafaella de Andrade Mattietto

O MERCADO

1. O MERCADO DE AÇAÍ E OS DESAFIOS TECNOLÓGICOS DA AMAZÔNIA

Antônio Cordeiro de Santana

José Dalton Cruz Pessoa

Ádina Lima de Santana

INTRODUÇÃO

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira que se destaca entre as plantas da biodiversidade das matas de terra firme, várzeas e igapós da região amazônica. O açaí, fruto do açaizeiro, apresenta grande importância econômica e, sobretudo, alimentar para as populações ribeirinhas e urbanas, por disponibilizar nutrientes para suprir, juntamente com a farinha e o peixe, a dieta alimentar dessa população em níveis superiores aos recomendados pela Organização Mundial da Saúde (SANTANA et al., 1997).

De acordo com o IBGE, em 2006 o estado do Pará participou com 95,2% de todo o fruto do açaizeiro produzido no Brasil e 94,8% de toda bebida proveniente do açaí consumida no Brasil (Tabela 1). São números excepcionais que merecem análise. Outras regiões do país têm em suas matas nativas espécies que produzem uma bebida equivalente, como a *E. precatoria* e a *E. edulis*. Outros países da Amazônia legal, como a Venezuela, Guianas e Bolívia, também possuem em suas matas populações nativas de açaí (*E. oleracea*). Então, por que a produção paraense é, segundo o IBGE, tão mais expressiva?

Uma das razões, certamente, são as condições edafo-climáticas favoráveis ao desenvol-

vimento da palmeira, que são encontradas também nos demais países citados e em parte dos Estados da Amazônia Legal. O que essas regiões não têm, entretanto, é a centenária cultura do consumo do açaí, nascida do conhecimento de como extrair a bebida a partir de um fruto praticamente sem polpa, e desenvolvida pelo reconhecimento empírico das propriedades nutritivas do fruto. Assim, o açaí sustenta o ribeirinho pelo menos desde o século XIX.

Popularizado o consumo também nos centros urbanos, o Pará tornou-se uma vitrine de como explorar e consumir o fruto do açaizeiro. Os fatos seguintes são protagonizados por empreendedores que levaram o produto a outras regiões do país e, posteriormente, ao exterior, aumentando a demanda pelo fruto. Dessa forma, estima-se (por dedução matemática e não por levantamento estatístico) que, em 2011, o consumo da bebida de açaí esteja assim distribuído: 60% na Região Norte, 30% dos demais estados do Brasil e 10% no exterior.

Na Tabela 1, baseada em dados do IBGE, vê-se que 76,4% da produção de açaí no Pará foi destinada ao mercado, e que os demais 23,6% foram reservados para consumo do próprio produtor/extrativista. O valor da produção, no Brasil, foi de R\$ 200,16 milhões, sendo o Pará responsável por 94,1%, e a Região Norte (incluindo o Pará) por 97,8%.

Tabela 1. Produção, área plantada, colhida e valor da produção total do fruto do açaizeiro no Brasil e nas grandes regiões

Brasil e regiões	Quantidade produzida (t) ^a	Quantidade vendida (t)	Percentual vendido (%)	Valor da produção (R\$ 1 000)	Área colhida (ha) ^b	Área plantada (ha)
Brasil	211 852	162 517	76,7%	200 157	49 283	81 067
Norte	207 886	158 814	76,4%	195 707	49 043	79 093
Rondônia	144	125	86,8%	120	46	258
Acre	94	70	74,5%	54	20	134
Amazonas	4 093	2 928	71,5%	4 063	627	2 114
Roraima	20	18	90,0%	3	5	61
Pará (*)	201 592	154 048	76,4%	188 438	47 443	74 719
Amapá	1 943	1 624	83,6%	3 030	855	1 748
Tocantins	-	-	-	-	-	12
Nordeste	3 718	3 459	1,6%	3 874	213	680
Sudeste	237	236	0,1%	566	23	1 260
Sul	6	4	2,8%	3	-	4
Centro-Oeste	5	4	4,3%	7	4	29

Fonte: IBGE (2009). (*) Inclui a produção e valor das unidades com até 50 pés de açaí.^at, toneladas, ^b, hectares.

Essa economia foi gerada em uma área colhida de 49.283 ha, sendo que o Pará participou com 47.443 ha, representando 96,3% desse total. A área plantada de açaí no Brasil, em 2006, segundo a metodologia do IBGE, foi de 81.067 ha, sendo 74.719 ha no estado do Pará. Nota-se que a diferença entre a área plantada e a área colhida, em 2006, equivale 64,5% e 57,5%, respectivamente, da área colhida no Brasil e no Pará. Esta relação sugere o desenvolvimento

de novos plantios que aumentarão a produção nos anos subsequentes, uma vez que os novos pomares estabilizam sua produção após seis anos de implantados.

A relação entre área colhida e área plantada mostra que o estado do Pará apresentou um aumento de área relativamente pequeno (63,5%) em relação a outros estados da Região Norte, como Roraima (1120%), Acre (570%), Rondônia (460,9%), Amazonas (237,2%) e Amapá (104,4%). Nessa estatística, destaca-se a região Sudeste, onde o incremento de área chegou a 5.378,3%, embora a área colhida, em 2006, tenha sido muito pequena. Por essa razão, espera-se que o maior incremento na oferta de frutos venha dos Estados da Região Norte.

Finalmente, cabe ressaltar que as estatísticas da Tabela 1, no que diz respeito à produção, estão vinculadas à produção extrativa dos açaizais da várzea. Esta área plantada não inclui os cultivos racionais, mas os plantios (ou semeadura e plantio de mudas) em áreas abertas na várzea por pequenos extrativistas.

Quando se computa toda a produção extrativista juntamente com a produção dos açaizais manejados na várzea e dos cultivos racionais de terra firme, com ou sem irrigação, conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2009) e a Secretaria de Estado da Agricultura do Pará (PARÁ, 2010), relativos ao ano de 2006, a produção atingiu o montante de 472.040 t, a partir de uma área colhida de 49.455 ha.

Esta produção total representa um incremento de 270.228 t, cerca de 134,5% a mais em relação à produção extrativa. A diferença com relação à área colhida foi de apenas 2.007 ha. Este resultado se apresenta estranho, embora pertença à mesma fonte de dados (Tabela 1), uma vez que o incremento de área, podendo ser considerado como de cultivos racionais, para compatibilizar as estatísticas de forma consistente, deveria produzir 134,8 t/ha, o que foge da realidade. Diante disso, em que estatística confiar? Pela experiência de mais de 10 anos estudando a economia do açaí no Pará e avaliando as formas dos levantamentos de dados por ocasião do Censo sobre a atividade e o Levantamento Sistemático da Produção Extrativa, embora ambas ainda subestimem a produção do açaí, acredita-se que esta última está mais próxima da realidade. Nas pesquisas de campo, sobretudo na região da Ilha do Marajó, grande parte da produção originada no Pará ainda faz parte da economia invisível, pois não é computada. Uma parte desta produção não é colhida, outra é destinada ao consumo local e uma última é comercializada no Amapá.

TIPOLOGIA DA PRODUÇÃO

Estima-se que 86,71% dos 64.786 ha de área plantada no Estado do Pará seja monocultivo e os restantes 13,29% sejam de combinações diversas. Esta área é distribuída em 2.035 estabelecimentos que possuem até 50 pés de açaí e 26.496 estabelecimentos com mais de 50 pés (IBGE, 2009), assistidos por famílias ribeirinhas e pequenos produtores que têm no açaí a principal atividade provedora de alimentos e renda.

O manejo praticado pelos extrativistas nas áreas de várzea varia entre rudimentar e técnico (SANTANA, 2011). No manejo rudimentar, limpam-se as vias de acesso aos açaizeiros e as plantas daninhas de modo a facilitar a colheita, afetando minimamente a floresta da várzea. O manejo técnico, realizado com ou sem a orientação técnica, apresenta padrões de intervenção na floresta. A mais amena mantém uma combinação aleatória de espécies no ecossistema. A mais drástica, além de retirar as demais espécies, padroniza o número de estirpes nas touceiras.

O manejo praticado na várzea também não obedece às técnicas de seleção de sementes, formação de mudas, espaçamento adequado, adubação e controle fitossanitário. Novos plantios baseiam-se na coleta de mudas na floresta e replantio em áreas abertas da várzea, área destinada ao cultivo, ou área onde as estirpes de açaí foram cortadas para a extração de palmito. As mudas são obtidas a partir de sementes lançadas sob as árvores e nas proximidades das residências. O adensamento do açaizal é obtido por meio de sementes dispersas nas várzeas e igapós.

A produção oriunda de plantios irrigados em terra firme no Pará, em 2011, é estimada em 7.000 ha (dados de campo), uma área relativamente pequena em comparação com a área ocupada pelos açaizais nativos. Em 2006, aquela área era de 2.001 ha, segundo dados do Censo Agropecuário (IBGE, 2009), e a área colhida representava de 1.033 ha. A produtividade foi de 4.386 kg/ha, o que indica o início de produção, uma vez que a produtividade média estimada para esses açaizais varia entre 8 e 12 t/ha.

O cultivo planejado vem acompanhado do uso de adubos químicos e agroquímicos. Os dados do IBGE (2009) registram que 377 estabelecimentos utilizaram adubos químicos em uma área de 1.070 ha, e um número ainda maior, que chega a 547 estabelecimentos, fez controle de pragas e doenças com pesticidas em uma área de 1.669 ha, no ano agrícola de 2006. Comparando a área adubada com a área plantada, conclui-se que uma parcela da área plantada não foi adubada, sugerindo ser área de várzea.

DILEMAS DO PRODUTOR

Além da atomização da oferta, convive-se com a sazonalidade anual da produção, que causa grandes variações de preço¹. Além disso, a oferta de fruto é inelástica a preço, ou seja, grandes variações nos preços produzem baixa alteração nas quantidades ofertadas². A sazonalidade contribui, pois, para as grandes flutuações na renda dos extrativistas, sendo os menores rendimentos no primeiro semestre, durante a entressafra.

O interessante é notar que na várzea existem diversas outras palmeiras que produzem frutos utilizados na dieta alimentar dos ribeirinhos e para o comércio, como a bacaba e o buriti, que o manejo intenso despreza, reduzindo a diversidade natural para usufruir as oportunidades do mercado (Figura 1). Deve-se ponderar, entretanto, que essas alterações para a exploração do açaí em sistemas agroflorestais ocupam uma fração marginal das populações nativas de açaí.

A sazonalidade é consequência do modo de produção extrativista, que depende mais intensamente das condições climáticas e dos ciclos naturais, como o carreamento dos nutrientes transportados pelos rios (SANTANA; GOMES, 2005) e os ciclos de chuva.

A produção em terra firme é, predominantemente, monocultivo, o que também reduz a diversificação da oferta de produtos complementares e/ou substitutos para abastecer o mercado. Ainda incipiente, a produção intensiva está dando seus primeiros passos rumo à tecnificação, para incluir o emprego da biotecnologia e das boas práticas pós-colheita.

1 Ver Capítulo 2

2 Nesta categoria se enquadram todos os produtos agropecuários comercializados na forma in natura



Foto A – açaí nativo

Foto B – açaí manejado

Foto C – açaí plantado

Figura 1. Sistemas de produção de açaí nativo, manejado e plantado pelos extrativistas entrevistados em Curralinho, Estado do Pará, 2011 (SANTANA, 2011).

O açaí das ilhas (incluindo as ilhotas em frente a Belém e Ilha do Marajó) é considerado um produto orgânico, por ser totalmente oriundo do extrativismo (fruto coletado diretamente do açaizal nativo), e o de melhor qualidade organoléptica, segundo os consumidores locais.

ESTRUTURA DO MERCADO DE FRUTO DO AÇAÍ

O mercado de açaí pode ser classificado em função da sua distribuição espacial: regional, nacional e internacional. O mercado regional é caracterizado pelo consumo *in natura* da bebida.

O fluxo de comercialização nesse mercado é formado por três níveis. O primeiro nível é definido pelas transações comerciais entre produtores e compradores do fruto no local de produção. Este mercado opera, predominantemente, em concorrência perfeita. Casos especiais ocorrem quando a produção é negociada com agroindústrias, em que poucos compradores adquirem grande parte da produção de dado local, mediante preferências e compromissos para a entrega do produto, atendendo a critérios mínimos de qualidade. Neste caso, os produtores são tomadores de preços e as agroindústrias agem com poder de definição de preço.

O segundo nível do mercado é formado por atacadistas que reúnem grande volume de frutos para negociar com os compradores locais. Neste mercado, um pequeno número de agentes atacadistas define o preço de revenda do produto para um número grande de compradores: os microempresários que fornecem polpa para a grande Belém, os chamados “batedores de açaí”.

No terceiro nível, observa-se a comercialização da bebida de açaí e derivados no varejo. Aqui, há um mercado de quitandas e batedeiras de açaí que opera em concorrência perfeita, distribuído em todos os bairros dos centros urbanos. Neste nível, são comercializados os demais produtos (*blends*, mix, polpa, sorvetes etc.) nos supermercados e locais especiais, que realizam a comercialização com o poder de fixar o preço de venda para os consumidores. O mercado nacional caracteriza-se pela distribuição da bebida congelada dentro do território nacional, onde a maior concentração de consumidores está localizada no Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais.

Os consumidores nacionais são atendidos pelas agroindústrias, que têm capacidade de atender as especificações dos distribuidores, normalmente limitadas ao teor de sólidos totais e às vezes, à pasteurização. Apesar de não se dispor de um estudo específico sobre o assunto, as avaliações qualitativas sugerem que o teor de sólidos totais da bebida comercializada no território nacional nas ‘tigelas de açaí’ deve ser de açaí popular (açaí com 9% a 11% de matéria seca).

O mercado internacional caracteriza-se pelo maior rigor nos critérios de segurança do alimento, onde são consideradas as condições sanitárias da agroindústria, a exigência de pasteurização, além de análises complementares de acordo com as determinações do cliente e as leis no país de destino.

Nesse mercado, a oferta não é coordenada, isto é, as agroindústrias agem desarticuladas, sem cooperação quanto às decisões de venda, determinação de preço, planejamento da produção e definição de estratégias competitivas globais, o que enfraquece consideravelmente sua capacidade de negociação.

Portanto, o poder econômico entre demandantes e ofertantes (extrativistas) define a característica do mercado quanto à formação do preço, por isso o mercado do fruto apresenta características diferentes de acordo com o nicho estudado. Nas transações com as microempresas processadoras (‘batedores’) tem-se características próximas da ‘concorrência perfeita’. Este mercado funciona com base na prevalência das seguintes características (SANTANA, 2005):

- a) Grande número de produtores e consumidores, cada qual transacionando uma pequena parcela do volume do total de açaí do mercado. Os produtores e consumidores são tomadores de preços, pois suas decisões individuais não influenciam o preço de equilíbrio do mercado de açaí;
- b) O produto é homogêneo na percepção dos compradores de açaí, uma vez que uma rasa comercializada por um produtor é idêntica às rasas ofertadas pelos demais produtores (são substitutos perfeitos, portanto, não há preferências específicas por um produto de um dado fornecedor, em dado local);
- c) O fluxo de informações sobre preço, custo de extração e transporte são do conhecimento dos principais agentes do mercado (empresas, produtores locais, intermediários), assim como mobilidade de fatores (mão de obra) entre os locais produtores de açaí, em resposta a novas oportunidades de extração ou plantio do produto;
- d) Não existem barreiras à entrada e à saída dos agentes do mercado de fruto de açaí a qualquer tempo.

Nas transações com as agroindústrias, supermercados e atacadistas, que apresentam maior poder de barganha em relação ao produtor extrativista, o mercado durante a safra é oligopsonio, com muitos fornecedores e poucos compradores.

MODELO DE OFERTA PARA O FRUTO DE AÇAÍ

Como se comportará a oferta do fruto de açaí no longo prazo, levando em conta as condições de crescimento atuais da produção?

Para este trabalho, determinou-se a oferta de fruto de açaí no longo prazo para estimar-se a elasticidade de preço e custo, assim como a elasticidade de ajustamento da oferta atual em relação à oferta no longo prazo (para o ano 2020).

Assim, a quantidade de frutos do açaí (variável dependente) foi especificada em função do preço do fruto recebido pelos produtores, do salário rural pago ao diarista e da quantidade de fruto comercializada na safra do ano anterior, que são as variáveis independentes da equação de oferta. Em termos econômicos, espera-se uma correlação positiva entre o preço e a quantidade ofertada do fruto do açaí, uma vez que os produtores, ao se depararem com uma tendência de incremento no preço, formam expectativa de aumentar o lucro e então ofertam uma quantidade maior do produto, se as demais condições do mercado se mantiverem constantes. Com relação ao salário rural, a correção com as quantidades deve ser negativa, dado que o salário pago aos trabalhadores representa um custo para o produtor e quando o custo aumenta, a expectativa de lucro diminui e a oferta tende a diminuir. Por fim, uma boa safra, comercializada a preços remuneradores, em um ano tende a estimular o aumento da oferta do produto no ano seguinte.

Portanto, como a produção da safra anterior entra no modelo de oferta, esta assume uma especificação dinâmica no seu ajustamento, conforme descrito em Santana (2003):

$$\ln QAC_t = \beta_0 + \beta_1 \ln PAC_t + \beta_2 \ln SR_t + \beta_3 \ln QAC_{t-1} + \varepsilon_t \quad (01)$$

β_i - parâmetro de ajuste

QAC_t - quantidade de frutos de açaí, em tonelada, no período t (t = 1995 a 2009)

PAC_t - preço real do açaí no ano t, em R\$/t

SR_t - salário rural do ano t

QAC_{t-1} - produção defasada de um período, utilizada para captar a dinâmica do ajustamento de longo prazo

β_i - parâmetros a serem estimados (i = 0, 1, 2, 3)

ε - termo de erro aleatório

Adicionalmente, utilizou-se como variável instrumental (variáveis que por definição são fortemente correlacionadas com as variáveis independentes e ortogonais ao termo de erro) a taxa de juros e o preço de outras frutas, para agregar mais informação ao modelo e permitir a estimação pelo método dos momentos generalizados (MMG), que gera estimativas consistentes e eficientes para os parâmetros β_i . Para que o modelo seja adequadamente especificado, o valor do parâmetro β_3 deve situar-se acima de zero e menor do que um, para que a dinâmica de ajustamento parcial convirja para o equilíbrio a longo prazo. O modelo

foi estimado na forma logarítmica, de modo que os resultados da Tabela 2, relativos às estimativas dos parâmetros β_i pudessem ser diretamente interpretados como elasticidade. Os resultados, em acordo com a teoria da firma, indicam que as quantidades ofertadas apresentam correlação positiva com os preços e negativa com o salário rural, utilizado como *proxy*³ do custo de produção. O coeficiente associado com a quantidade defasada de um período, situado entre zero e um, também está de acordo com a hipótese de ajuste com base em expectativas parciais (SANTANA, 2003).

As variáveis independentes ou explicativas da oferta (QAC_{t-1} , SR_t e PAC_t) explicaram 97,9% das variações nas quantidades ofertadas de açaí. As estimativas dos parâmetros β_i ($i = 1, 2$ e 3) associadas às variáveis foram diferentes de zero a 5% de probabilidade. Com relação ao ajustamento do modelo pelo MMG, tem-se que a estatística “j” (Tabela 2) indicou ajustamento significativo a 1%. Assim, a oferta de açaí apresentou $j = 0,025076$, sinalizando que as condições de momento sobreidentificada foram satisfeitas e os parâmetros estimados são robustos, ou seja, os parâmetros foram corretamente estimados.

Tabela 2. Equação de oferta do fruto de açaí estimada a partir do preço e do salário rural.

Variável	Coeficiente	Std. Error	t-Estatística	Probabilidade
C	-0.134926	0.657698	-0.205149	0.8412
LnPACt	1.126933	0.345323	3.263418	0.0076
LnSRt	-0.459182	0.191821	-2.393802	0.0356
LnQAC(t-1)	0.522765	0.128840	4.057468	0.0019
R-squared	0.983547	Mean dependent var		12.38662
Adjusted R-squared	0.979060	S.D. dependent var		0.660539
S.E. of regression	0.095584	Sum squared resid		0.100499
Durbin-Watson stat	1.599632	J-statistic		0.025076

Assim, a elasticidade-preço, de 1,269 indica que a oferta de açaí no período analisado é elástica a preço, de modo que para cada variação de 10% nos preços, a quantidade ofertada tende a aumentar em 12,69%, se todas as outras variáveis não se alterarem. Ou seja, no período analisado, a quantidade ofertada aumentou mais que proporcionalmente em relação aos aumentos de preços. A elasticidade-custo, por sua vez, foi da ordem de -0,459, indicando que, para um incremento no valor do salário rural, a oferta de açaí tende a cair 4,59%, mantendo constante o efeito das demais variáveis. Por fim, a elasticidade de ajustamento da oferta a longo prazo foi de 0,477, mostrando que a cada aumento de 10% na produção contemporânea diminui-se o desvio em relação ao equilíbrio de longo prazo em 4,77%.

3 “Uma variável proxy é utilizada na análise de regressão para substituir outra teoricamente mais satisfatória, nos casos em que não se dispõe de dados para esta última ou estes não podem ser obtidos” (SANDRONI, 1994).

ASPECTOS ECONÔMICOS DA COLHEITA E PÓS-COLHEITA

A colheita dos frutos de várzea é feita escalando-se os estipes para a retirada dos cachos, atividade que, em geral, é realizada pelos homens, ficando as mulheres e jovens responsáveis pelas atividades de debulha e beneficiamento do fruto. Tais atividades, além de não serem remuneradas, foram consideradas, pelos entrevistados, apenas como ajuda nas tarefas e não como força efetiva de trabalho.

O cacho é destacado talhando-se sua base com um facão. Em seguida, é trazido para o solo por um homem que em uma das mãos trás o cacho e, geralmente, carrega o facão entre os dentes. Apesar de perigoso, o procedimento é rápido, requer muito pouco recurso, e o único acessório necessário, a peconha (espécie de cinto usado nos pés para possibilitar a subida na estipe), é leve e quase não ocupa espaço. Isso torna o procedimento bem adaptado às condições de colheita na várzea.

Para reduzir o risco de acidentes, foram propostos novos procedimentos baseados em duas abordagens: i) aumentar a segurança do trabalhador durante a escalada; ii) tornar desnecessária a escalada. Ambas as abordagens são factíveis, mas esbarram na falta de capital e treinamento do ribeirinho para adquirir os acessórios. Ademais, há a resistência natural à adoção de uma nova tecnologia quando não está clara, por parte do usuário, a necessidade a ser satisfeita. Além dos benefícios à segurança do trabalhador, qualquer uma das duas abordagens de colheita criaria um mercado de acessórios de tamanho não desprezível.

A adoção de métodos de transporte mais seguros, do ponto de vista do alimento, também aqueceria a economia. A embalagem padrão dos extrativistas é o paneiro (com capacidade para 14kg de fruto), cesto feito de palha de arumã (*Ischnosiphon* spp.) com algumas características muito desejáveis: i) é flexível, portanto adapta-se bem ao transporte fluvial; ii) é manufaturado com recursos da própria floresta; iii) é de muito baixo custo; iv) é reutilizável. Entre as desvantagem, pode-se citar: i) não é paletizável, o que transfere o peso dos paneiros superiores aos de baixo e entra em contato com o piso facilitando a contaminação dos frutos; ii) sua estrutura fibrosa e entrelaçada facilita o alojamento de micro e pequenos animais; iii) a mesma estrutura dificulta sua limpeza; iv) o formato e volume do paneiro favorece o aumento de temperatura dos frutos, o que reduz sua vida útil.

A alternativa de utilizar caixas plásticas, apesar de satisfazer os requisitos de segurança do alimento, esbarra na rigidez do formato da caixa que não se adapta bem ao formato dos barcos, o que reduz o volume útil de transporte.

Atualmente, o transporte do fruto do açaí para os mercados de Belém e Macapá requer um grande volume de gelo que, geralmente, é comprado em locais distantes da região produtora. Conforme Santana (2011), a quantidade de gelo necessária para conservar o produto é de 1 kg de gelo para até 3 kg de fruto, e cada tonelada de gelo custa R\$ 90,00, equivalente a 18 rasas de fruto, ou 252 kg. Ou seja, de cada tonelada de frutos, empata-se 20% para cobrir o custo do gelo. Adicionando-se este valor ao custo com óleo diesel, e considerando a distância do mercado, o custo de transporte pode ultrapassar 50% do valor da carga.

O transporte do açaí é feito por dois modais: fluvial e terrestre. A partir do local na várzea onde é colhido, o paneiro com os frutos é transportado em pequenas canoas chamadas de ‘casquinhos’ até o trapiche, onde os diversos fornecedores abastecem um barco contratado, ou um barco de linha, que transporta a produção para o local de destino. Em Belém, o

principal destino é o Mercado do Açaí, às margens da Baía do Guajará, que abastece os batedores da região metropolitana.

Para completar a logística de entrega, os frutos são transportados por via terrestre em uma dessas três embalagens: paneiro, para entrega aos batedores; sacos de 60 kg; ou basquetas de plástico equivalentes a uma rasa de 14 kg, para entrega a uma das agroindústrias da região.

Com relação à comercialização do fruto de açaí, considerando as unidades com mais de 50 pés, conforme os registros do Censo Agropecuário de 2006 (IBGE, 2009), notam-se diversos destinos para a fruta. Observa-se, por exemplo, que 82% da produção que se destina à venda é entregue a intermediários da comercialização, o que indica a relevância deste agente para a inserção do produto ao mercado (Tabela 3). Estudo recente revela que o açaí produzido na Ilha do Marajó e consumido no mercado local apresenta uma margem de comercialização de 60%, de modo que os extrativistas se apropriam de 40% do preço pago pelos consumidores (SANTANA, 2011). Esta margem varia em função da distância do mercado, pois considerando o Ver-o-Peso como mercado varejista final, a margem de comercialização atinge 85,71% (SANTANA; GOMES, 2005), ficando com o produtor em torno de 14,29%.

Comparando a parcela da produção entregue a intermediários com a registrada no Censo Agropecuário de 1996 (IBGE, 1998), que foi de 65,25%, nota-se que este valor foi 16,75% inferior ao registrado em 2006. Tal resultado pode estar associado ao aumento da produção de áreas mais distantes e do interesse de intermediários da comercialização do fruto, diante das oportunidades de venda que se ampliaram com a implantação de agroindústrias de maior capacidade de processamento.

Tabela 3. Destino da produção do fruto de açaí e valor da produção do Estado do Pará, segundo o agente da comercialização que adquire o produto.

Destino da produção	Quantidade produzida (t)	Participação (%)	Valor da produção (R\$ 1 000)	Participação (%)
Total da produção	195 445	100,0%	183 833	100,0%
Vendida ou entregue a cooperativas	3 338	1,7%	2 276	1,2%
Venda direta para indústria	971	0,5%	853	0,5%
Entregue à empresa integradora	192	0,1%	136	0,1%
Venda direta a intermediário	160 198	82,0%	132 292	72,0%
Vendida, entregue ou doada ao Governo	1 060	0,5%	701	0,4%
Venda direta ao consumidor	20 248	10,4%	37 009	20,1%
Exportada	171	0,1%	368	0,2%
Não vendeu	9 267	4,7%	10 198	5,5%

Fonte: IBGE (2009).

A venda direta ao consumidor foi de 10,4%, quase o dobro dos 5,28% registrados no Censo de 1996, revelando o aumento das vendas realizadas diretamente pelos produtores. Também aumentou a participação das vendas diretas para as agroindústrias, que saltou de 0,34%, em 1996, para 0,5%, em 2006. Este fato revela que a produção integrada, mediante contrato formal e/ou verbal, ainda é insignificante (Tabela 3).

Três pontos merecem destaque em relação aos dados do Censo Agropecuário de 1996: o primeiro diz respeito à entrega da produção para cooperativas, que saiu de zero para 1,7%; o segundo diz respeito à venda para o Governo, em porcentual de 0,5%, em função do Programa de Aquisição de Alimentos (PAA); e o terceiro foi o aparecimento de exportação do fruto, com participação de 0,1%. Neste caso, entende-se a exportação como o volume de produto que foi destinado aos mercados do Amapá e do Maranhão, uma vez que ainda não houve exportação do fruto *in natura*.

Por fim, nota-se que a parcela da produção não vendida, ou consumida na unidade produção, que representou 4,5%, em 2006, foi substancialmente inferior aos 29,13% registrados em 1996. Esta diferença pode estar relacionada ao fato de que, no Censo Agropecuário de 2006, a produção realizada em estabelecimentos com até 50 pés de açaizeiro, que representou 3,99% da produção comercializada, se destinou ao consumo no estabelecimento. A diferença ainda persistente deve resultar da expansão da produção destinada ao mercado, relativamente a uma diminuição do consumo na unidade de produção, em função da oportunidade de venda do produto como fonte de renda, cuja importância para o orçamento da família aumentou significativamente neste período.

O INTERMEDIÁRIO NA LOGÍSTICA DE DISTRIBUIÇÃO

Devido à atomização da produção na várzea e à pequena quantidade colhida individualmente, é preciso um agente para organizar a colheita e viabilizar o transporte. Por isso, os intermediários da comercialização, que agem em função de negócio próprio ou a serviço de atacadistas, agroindústrias ou cooperativas, são fundamentais para reduzir o custo de transação.

As atividades dos intermediários variam de acordo com o mercado para onde se destina o produto. Para o mercado local, os intermediários são, geralmente, pessoas da própria comunidade, proprietárias de barcos com capacidade para transportar de 50 a 100 rasas por viagem, e que agenciam a produção dos vizinhos. Para atender os mercados mais distantes, como o de Belém, o intermediário anuncia aos extrativistas os locais e data de ajuntamento dos frutos para carregamento do barco. Especialmente nesta situação, os intermediários informam o preço do produto de acordo com as condições de mercado do fruto. Quando a produção é destinada às agroindústrias, os dias em que o transporte passa nas comunidades são anunciados para então recolher o produto nas condições de qualidade e preço combinadas.

Neste mercado, não há, pois, um sistema de cooperação integrada, de modo que a governança é estabelecida totalmente pelo mercado. Para que essa logística se transforme em fator de vantagem competitiva para a cadeia, necessita-se de uma infraestrutura mínima operacional, a começar por trapiches com locais para a reunião de grandes volumes de produto em todas as regiões produtoras, barcos para o transporte do fruto a

grandes distâncias com temperatura adequada, e possibilidade de realização do primeiro beneficiamento do produto nesses locais. Somente após o estabelecimento dessas condições básicas, será possível planejar a colheita e a distribuição do produto de modo mais eficiente.

TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO

Existem duas tecnologias de processamento do fruto do açaizeiro e similares. Na primeira, o fruto é triturado contra uma primeira peneira para retirada da polpa, que, por sua vez, passa por uma segunda peneira, que retém as partículas maiores. Essa tecnologia é restrita às unidades extrativistas com poucos recursos. A segunda tecnologia utilizada é o despulpamento mecânico, em que os frutos são triturados entre si. É utilizada nas quitandas, supermercados e agroindústrias em duas versões: a de batelada e a de fluxo contínuo. Os preços de mercado do açaí popular negociados pelas quitandas atingem patamar muito superior ao do açaí pasteurizado. Atualmente, por causa da entressafra, os preços do fruto de açaí giram em torno de R\$ 1,50/kg a R\$ 2,00/kg a rasa, o que inviabiliza o processo industrial de grande parte das agroindústrias. Em nível de atacado, os preços variam entre R\$ 2,50/kg e R\$ 3,70/kg. Por isso, mesmo as empresas multiprodutos e de escala econômica não conseguem continuar com a mesma capacidade de processamento do açaí e diminuem drasticamente a atividade. Portanto, o fator sazonal é limitante para a competitividade da fruticultura regional. No período da safra, tais preços são reduzidos para limites inferiores às médias praticadas na entressafra. Logo, muitas empresas passam a processar o produto, operando, inclusive, na informalidade. No caso dos supermercados, o fruto é batido, a bebida é embalada em saco plástico envasado e conservada a frio. A tecnologia é a mesma da quitanda, no que tange à máquina despulpadora do açaí, apenas muda a capacidade de processamento. O envasamento é realizado em máquinas para embalagens de 500 g e 1,0 kg. O nível sanitário é mais alto do que na maioria das quitandas, no que se refere à água, manipulação e acondicionamento do produto. Mesmo assim, as práticas de fabricação utilizadas ainda estão distantes do padrão de qualidade exigido pela Organização Mundial de Saúde.



Foto A – Fruto do açaí



Foto B – Açaí quitanda



Foto C – Açaí indústria

Figura 2. Ilustração do açaí fruto, vinho vendido nas quitandas e polpa em embalagem de 1,0 kg. Fonte: dados da pesquisa e Santana e Costa (2008).

Nas agroindústrias, por sua vez, o produto é processado por meio de despulpadoras de grande capacidade. A polpa é pasteurizada (somente por algumas empresas exportadoras), envasada industrialmente e logo depois congelada. As embalagens mais comuns são de 100 g, 1 kg e tambores de 200 kg. Algumas empresas já implantaram o sistema de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC), conforme Santana et al. (2008). No caso das quitandas e supermercados, o produto é destinado ao mercado local, uma vez que a capacidade instalada das bateadeiras não permite processar grandes volumes de fruto e armazenar a polpa. Na Figura 2, apresenta-se o fruto e a polpa do açaí comercializados por quitandas, agroindústrias e supermercados. A Figura 2A, exhibe o açaí da Ilha do Marajó, acondicionado em rasas de 14 kg, dentro dos padrões mínimos de qualidade. Na Figura 2B, o açaí exposto para a venda direta aos consumidores, sem atender às condições sanitárias. A Figura 2C ilustra um tipo de embalagem de 1,0 kg de açaí especial (14% de matéria seca) congelado e pronto para distribuição no mercado nacional.

MODELO DE DEMANDA DA POLPA DE AÇAÍ

Desenvolvemos um modelo para determinar a demanda da polpa de açaí consumida na região metropolitana de Belém. O objetivo foi, a partir da estimação da demanda, determinar a sua elasticidade-preço e utilizá-la na projeção da oferta de fruto. A demanda foi estimada com base em uma amostra de consumidores de Belém, onde foram obtidas informações sobre quantidade consumida, preços e renda dos consumidores, em relação ao ano de 2008. O modelo de demanda foi especificado com a quantidade de polpa de açaí consumida (QAC) representando a variável dependente e tendo como variáveis independentes o preço do açaí, a renda das famílias, o preço do charque, preço da farinha e o preço dos sucos. O modelo estimado foi especificado da seguinte forma:

$$QAC_i = \alpha_0 + \alpha_1 Pre\tilde{c}o_i + \alpha_2 Renda_i + \alpha_3 Charq_i + \alpha_4 Far_i + \alpha_5 Sucofr_i + \varepsilon_i \quad (02)$$

- α_i - parâmetro de ajuste
- QAC - quantidade de polpa de açaí demandada pelo consumidor i
- Preço - preço pago pelo consumidor pelo açaí, em (R\$/kg)
- Renda - renda mensal da família, em R\$
- Charq - preço do charque consumido (R\$/kg)
- Far - preço da farinha (R\$/kg)
- Sucofr - preço do suco de fruta consumido (R\$/l)
- ε - termo de erro aleatório

Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 4. As variáveis independentes explicaram 80,48% das variações nas quantidades demandadas de açaí. A estatística F foi diferente de zero, atestando a adequação do modelo ao fenômeno estudado. Todas as estimativas apresentaram sinais coerentes com os postulados da teoria do consumidor, que postula correlação negativa entre quantidade e preço, e positiva entre quantidade e renda. Os sinais negativos entre quantidade e preço da farinha e do charque indicam que tais produtos são complementares no consumo. Por outro lado, o sinal positivo entre quantidade e preço do suco de fruta indica uma relação de substituição entre os produtos. Como o modelo foi estimado com as variáveis na forma linear, os coeficientes de elasticidade são calculados da seguinte forma:

Elasticidade-preço =

$$\eta_p = \frac{\partial QAC}{\partial P_{reco}} \cdot \frac{\bar{P}_{reco}}{\bar{Q}AC} = \alpha_1 \frac{\bar{P}_{reco}}{\bar{Q}AC}$$

Elasticidade-renda =

$$\eta_r = \frac{\partial QAC}{\partial Renda} \cdot \frac{\bar{R}enda}{\bar{Q}AC} = \alpha_2 \frac{\bar{R}enda}{\bar{Q}AC}$$

Elasticidade cruzada =

$$\eta_c = \frac{\partial QAC}{\partial P_{resj}} \cdot \frac{\bar{P}_{resj}}{\bar{Q}AC} = \alpha_j \frac{\bar{P}_{resj}}{\bar{Q}AC}$$

Em que $\bar{Q}AC$, $\bar{P}_{reco}$, $\bar{R}enda$, $\bar{P}_{resj}$, respectivamente, são os valores médios das variáveis: quantidade demandada de açaí, preço do açaí, renda do consumidor e preços dos produtos complementares e substitutos (j = charque, farinha e suco de frutas).

Tabela 4. Equação da demanda de polpa de açaí estimada a partir do preço da polpa, renda e os preços do charque, farinha e suco de frutas no mercado de Belém.

Variável	Coefficiente	Erro padrão	Estatística t	Probabilidade
C	15.72090	1.850666	8.494724	0.0000
Preço(i)	-1.519037	0.538690	-2.819873	0.0050
Renda(i)	0.003902	0.001354	2.881099	0.0042
Charque(i)	-4.748422	1.090450	-4.354552	0.0000
Farinha(i)	-8.057211	1.015075	-7.937548	0.0000
Suco de fruta(i)	11.99795	0.411929	29.12626	0.0000
R-squared	0.804758	Mean dependent var		21.27778
Adjusted R-squared	0.802255	S.D. dependent var		19.85208
S.E. of regression	8.827918	Akaike info criterion		7.208751
F-statistic	321.5052	Schwarz criterion		7.269075
Prob(F-statistic)	0.000000	Durbin-Watson stat		1.700439

Quando o valor absoluto da elasticidade-preço alcançar um valor superior a um, a demanda é elástica, e quando assumir um valor no intervalo entre zero e um a demanda é inelástica. No caso da elasticidade-renda, um valor superior a 1 revela que o produto é considerado como um bem de luxo; quando ficar entre zero e 1, o produto é classificado como essencial ao consumo, ou de primeira necessidade. Com relação à elasticidade cruzada, um valor positivo indica que os bens são substitutos; já um valor negativo indica que os bens são complementares no consumo.

Os resultados para as elasticidades mostram que a demanda de polpa de açaí das batedeiras é inelástica a preço (-0,1908), indicando que variações de 10% nos preços levam a uma diminuição na quantidade demandada de 1,91% em sentido contrário. Com relação à elasticidade-renda (0,16658), o açaí é enquadrado como um bem de primeira necessidade, pois em resposta a mudanças de 10% na renda, a demanda tende a aumentar em 1,66%. As elasticidades cruzadas do açaí em relação à farinha (-0,1602) e ao charque (-0,2036), confirmam uma relação de complementaridade no consumo, pois em resposta a aumentos de 10% nos preços destes produtos, a demanda de açaí diminui de 1,6% e 2,04%, respectivamente. Por fim, o consumidor de açaí classificou o suco de fruta como produto substituto, pois, conforme a elasticidade cruzada (0,1993), quando o preço do suco aumenta em 10%, o consumo de açaí aumenta em 1,99%.

EVOLUÇÃO DAS EXPORTAÇÕES

As exportações de frutas e produtos elaborados a partir da polpa e suco do açaí evoluíram firmemente ao longo da última década. No Brasil como um todo, as exportações cresceram a uma taxa anual de 12,10% entre 2002 e 2009. Na região Norte, as exportações cresceram a uma taxa de 14,27%, portanto, superior a média nacional (Tabela 5). Por outro lado, as exportações de frutas e polpa do Estado do Pará apresentaram uma performance inferior à

região Norte e ao Brasil, em função do problema com a aflatoxina presente nas exportações da castanha do Pará, que fez o valor exportado cair drasticamente no período.

Tabela 5. Valor das exportações de frutos, polpa e sucos, em US\$ 1,000.00 (deflacionados pelo IPC-USA de agosto de 2009 igual a 100) e das quantidades.

Ano	Brasil Frutas, polpas e sucos	Região Norte Frutas e polpa	Pará Frutas e polpa	Pará Polpa total	Pará Açaí	Quantidade (t) *
2002	1,205,956.36	22,817.50	18,655.45	5,563.52	1,243.73	1.136,51
2003	1,323,352.45	24,407.81	21,146.79	9,116.24	2,480.42	2.730,01
2004	1,120,548.53	27,270.34	26,579.28	9,790.65	4,134.67	5.041,11
2005	1,309,208.21	46,686.72	37,500.16	11,646.05	6,063.72	5.657,53
2006	1,679,193.92	33,958.23	27,129.27	13,237.66	7,148.34	6.681,50
2007	2,468,216.45	44,579.87	33,537.57	18,608.16	11,042.30	9.235,67
2008	2,100,207.35	56,478.38	35,030.41	26,353.01	17,983.95	11.735,40
2009	2,348,745.71	52,666.37	35,205.76	28,122.68	24,129.26	12.507,81
TAC	12,10%	14,27%	9,14%	24,94%	49,49%	36,38%

(*) envolve o agregado de polpa exportado (fino, médio, grosso, mix).

Quando são computados apenas polpa e suco de frutas, o Pará apresenta taxa de crescimento de 24,94%, muito superior à região Norte e ao Brasil. Quando a análise foca apenas o açaí, o Estado do Pará apresenta uma evolução de 49,49% nas exportações entre 2002 e 2009. As exportações das quantidades físicas também evoluíram à taxa anual de 36,38%, porém inferior ao crescimento do valor monetário das exportações (Tabela 5). Como as exportações físicas cresceram à taxa inferior ao valor das exportações, isso indica que os preços do produto evoluíram no período. Esse fenômeno ocorre em função das características diferenciadas do açaí que, embora com baixo valor agregado, se comporta como produto de demanda elástica, em função de suas propriedades nutricionais e características de alimento funcional. Além disso, a demanda de empresas com lançamentos de novos produtos de sabor exótico força a tendência de aumento do preço do produto.

CENÁRIO FUTURO DA PRODUÇÃO E CONSUMO DE AÇAÍ

Além das informações geradas a partir dos modelos das elasticidades de preço e custo da oferta, e das elasticidades de preço e renda da demanda, assumiu-se que a taxa de evolução da produção de açaí deve se manter em torno dos 15% ao ano, em função da expansão dos plantios racionais e do avanço do manejo dos açais das várzeas paraenses. Para isso, os preços devem seguir uma trajetória de evolução mais suave do que na última década, em torno de 5,63% ao ano. Assume-se também que o curso das inovações em produtos com a

participação do açaí não sofrerá descontinuidade significativa e que estratégias de políticas públicas serão desenhadas no sentido de assegurar a disponibilidade do produto para o mercado consumidor local e assegurar a garantia de renda dos extrativistas, com a inclusão do fruto na política de preços mínimos. Do lado da demanda, a economia deve continuar apresentando uma trajetória permanente de estabilidade da inflação, com evolução do poder de compra das populações de baixa renda, a taxas em torno dos 5% ao ano. Os resultados da Tabela 6 se referem ao período dos censos agropecuários do Estado do Pará, referentes aos anos de 1996 e 2006, e a produção computada pela Secretaria de Estado da Agricultura, a partir do levantamento sistemático da produção realizado pelo IBGE. Com base nestas informações, estimou-se a parcela da produção destinada ao autoconsumo realizado nos estabelecimentos (pela família, na propriedade rural). Do restante, foram consideradas as pesquisas de consumo da polpa no Pará e o volume de polpa exportada. Com base nestas informações, se nada de excepcional ocorrer, o consumo internacional deve atingir o patamar de 60,26 mil t em 2020. O consumo local deve ficar em torno das 140,78 mil t e, para que não haja aumento de preço, o consumo nacional deve se estabilizar em torno das 256 mil t de polpa de açaí por ano.

Tabela 6. Produção total e estimativa futura de fruto, polpa e a distribuição em autoconsumo na propriedade, consumo local no Pará, consumo nacional e internacional.

Ano	Fruto total (t)	Polpa total* (t)	Autoconsumo (t)	Consumo local (t)	Consumo nacional (t)	Consumo internacional (t)
1996	189.004	80.880,01	22.242,00	41.653,20	16.984,80	-
2006	472.040	201.998,90	48.116,14	95.949,48	51.251,78	6.681,50
2009	604.805	258.812,69	54.221,26	112.583,52	79.500,10	12.507,81
2010**	668.214	285.947,15	56.903,48	118.668,07	97.555,09	12.820,51
2020**	1.218.457	521.411,26	64.394,29	140.781,04	255.979,55	60.256,37

Fonte: IBGE (2009); Santana e Gomes (2005). (**) valores estimados. O rendimento de polpa adotado foi de 2,22 kg de fruto para 1 kg de polpa.

ABASTECIMENTO DO MERCADO LOCAL

Com a ampliação da produção e da capacidade da indústria da fruticultura, caminha-se para que o mercado local seja abastecido com o açaí pasteurizado e/ou congelado de origem não orgânica, mudando o hábito de consumo e diminuindo a qualidade do alimento, por incluir produtos químicos. Isto deve ocorrer em função das exigências do mercado internacional por produtos orgânicos, o que deve levar a uma preferência pelo produto oriundo das ilhas, ficando a produção irrigada para o mercado local e nacional. Com o controle na distribuição do produto pasteurizado realizado por empresas de porte médio e grande, cujo mercado apresenta características de oligopólio, os preços não devem baixar para atender o consumidor. Portanto, os ganhos de bem estar social, por essa via, tornam-se de difícil percepção por parte dos consumidores de baixa renda.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A oferta de fruto de açaí mostrou-se elástica a preço no período estudado, indicando que a produção cresceu mais que proporcionalmente em resposta aos aumentos de preços do fruto. Com relação à elasticidade-custo, a oferta é sensível às mudanças no valor do salário pago aos trabalhadores rurais, indicando que quando este salário aumenta, a oferta tende a diminuir.

Entretanto, a demanda de polpa de açaí das bateadeiras de Belém apresentou-se inelástica a preço, em função da baixa qualidade do produto e do nível de consumo pela população não se alterar, embora haja maior proporção de água no processamento.

Com relação à renda, o açaí das bateadeiras revelou-se produto de primeira necessidade para o consumidor paraense de baixa renda. A relação de complementaridade com o charque e a farinha de mandioca foi confirmada.

Um novo e instigante resultado deste trabalho revelou que os consumidores de Belém tendem a substituir o açaí por suco de frutas regionais, como cupuaçu, bacuri e taperebá, principalmente. Com relação às exportações do açaí, viu-se que a tendência de aumento deve continuar, uma vez que a demanda pelo produto continua crescendo nos mercados nacional e internacional. Em função da crise internacional, que afetou o consumo nos países importadores, a indústria de polpa de frutas está passando por um processo de reestruturação produtiva, para lançar novos e diferenciados produtos à base de açaí e ajustar a escala de produção.

Concluiu-se que a governança da cadeia produtiva do açaí é definida pelas forças do mercado, em razão de: grande número de extrativistas e de intermediários da comercialização; grande contingente de bateadeiras que processam o fruto e comercializam a polpa no mercado local; existência de um ambiente em que as decisões dos agentes (compra e venda) ocorrem de forma não cooperada.

Por fim, estima-se que apenas nas áreas de influência dos rios Amazonas e Tocantins, no estado do Pará, as matas com o açaizeiro atinja um milhão de hectares. Naturalmente, pelas estatísticas apresentadas, embora toda a produção visível, ou seja, aquela que tem sua produção sistematizada, ainda não alcançou 10% dessa área.

Referências

IBGE. **Censo Agropecuário 2006**. Rio de Janeiro, 2009.

IBGE. **Censo Agropecuário 1996 do estado do Pará**. Rio de Janeiro, 1998.

PARÁ (Estado). Secretaria de Estado da Agricultura (SAGRI). **Estatísticas de Produção**. 2010. Disponível em: <www.sagri.pa.gov.br>. Acesso em: 03 maio 2011.

SANDRONI, P. (Org.). **Novo dicionário de economia**. São Paulo: Ed. Best seller, 1994.

SANTANA, A. C. de et al. Situación y perspectivas de la seguridad alimentaria en la Amazonia. In: FAO. **Seguridad alimentaria en la Amazonia**. Caracas: FAO, 1997. p. 129-217.

SANTANA, A. C. de. **Métodos quantitativos em economia**: elementos e aplicações. Belém: UFRA, 2003.

SANTANA, A. C. de; GOMES, S. C. Mercado, comercialização e ciclo de vida do mix de produtos do açaí no Estado do Pará. In: ENSAIOS selecionados sobre a economia da Amazônia nos anos 90. Belém, PA: Unama, 2005. v.2. p. 85-115.

SANTANA, A. C. de; MENDES, F. A. T.; CARVALHO, D. F; SANTANA, Á. L. Conexões sistêmicas das empresas de polpa de frutas do Estado do Pará com fornecedores, clientes e instituições. In: ANÁLISE sistêmica da fruticultura paraense: organização, mercado e competitividade empresarial. Belém, PA: Banco da Amazônia, 2008. p. 21-62.

SANTANA, A. C. de. **Elementos de economia, agronegócio e desenvolvimento local**. Belém: UFRA, 2005.

SANTANA, A. C. de. **Diagnóstico das cadeias de valor sustentáveis e inclusivas do Marajó**: açaí, mandioca, pesca artesanal e pecuária. Belém: Peabiru; Fundo Vale, 2011. 65 p. (Relatório de pesquisa).

2. ANÁLISE DE PREÇOS DO FRUTO

*Karina Eder
José Dalton Cruz Pessoa*

INTRODUÇÃO

O açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart), encontrado em toda a Região Norte, é uma palmeira que fornece polpa e palmito, ambos comercializados em todo o Brasil. Portanto, a exploração do fruto não mais se limita ao sustento das populações ribeirinhas, pois ampliou seus horizontes geográficos, estimulando o aumento do extrativismo, o aumento da área plantada e, conseqüentemente, inflacionou o preço dos frutos.

Devido às aplicações nas indústrias de alimento, de cosméticos e de suplementos, o açaí vem ganhando destaque e despertando o interesse de consumidores dentro e fora do país.

A carência de estudos relacionados ao comportamento da série histórica de preços do fruto justificou este estudo, que se limita aos preços praticados na Feira do Açaí, em Belém, PA. O objetivo dos autores com este trabalho foi desenvolver uma metodologia de análise da tendência dos preços, importante na identificação dos momentos de reversão safra-entressafra. A análise de séries temporais tem por escopo investigar como a série foi gerada, descrever seu comportamento, encontrar periodicidades e causalidades e, em determinados casos, prever valores futuros (MORETTIN; TOLOI, 2004). Já a análise técnica estatística é formada por métodos baseados no estudo do comportamento histórico da série para auxiliar a identificar seu padrão de comportamento atual e sua tendência, por meio de indicadores e gráficos (CORRÊA et al., 2006). Na área econômica, é importante a redução da incerteza, especialmente no setor agropecuário, que necessita de instrumentos que minimizem o risco e auxiliem nas tomadas de decisões.

O capítulo foi organizado em quatro seções, além desta introdução. A primeira seção descreve como é a comercialização e a formação do preço do fruto na Feira do Açaí. A segunda apresenta a teoria de séries temporais, da análise técnica e também a base de dados. Já a terceira seção descreve e analisa os resultados obtidos com a análise da série e a aplicação da análise técnica. Finalmente, a última seção apresenta as considerações finais sobre os resultados gerados no trabalho.

A FORMAÇÃO DO PREÇO DO FRUTO AÇAÍ

O açaizeiro é encontrado em toda Região Norte, principalmente no Pará, onde o consumo da polpa do fruto, o açaí (Figura 1), equivale a quase 80% do que é produzido. É um importante alimento para as populações locais, sendo consumida como prato principal, complementada com farinha d'água, peixe, camarão frito ou carne seca. É a principal fonte de matéria-prima para a agroindústria de palmito no Brasil (NOGUEIRA, 2006). O Pará possui grande potencial para a produção do fruto, principalmente devido ao seu vasto território, solos de qualidade, clima equatorial e abundância pluviométrica (LIMAL et al., 2006).



Foto: Karina Eder.

Figura 1. Frutos de açaí.

O Estado do Pará possui cinco mesorregiões produtoras de açaí, sendo que a do Marajó concentra mais de 80% da produção total do fruto no Estado (LIMAL et al., 2006). A mesorregião do Marajó produz açaí o ano todo, é ela que controla os níveis de preço na feira, por seus frutos serem apreciados pelos consumidores paraenses devido às características como cor, sabor e a espessura da polpa (NASCIMENTO, 1992). A comercialização na Feira do Açaí ocorre com a exposição dos frutos na “pedra”, um grande calçadão às margens da Baía de Guajará (Figura 2).



Foto: Karina Eder.

Figura 2. Feira do açaí em Belém do Pará.

Os frutos chegam em embarcações (Figura 3) durante a noite ou de madrugada. Os atacadistas que atuam na feira do Açaí em Belém podem ser produtores que comercializam sua produção e a de vizinhos, e transportam os frutos em barco próprios. Há também o intermediário que compra toda a carga de um barco e a revende a granel. Finalmente, há o atacadista que compra quantidades menores por um preço diferenciado, em relação a quem compra em maior quantidade, e revende um pouco mais caro para os consumidores menores que comprem no meio da manhã.

O primeiro preço negociado no dia é sempre o último praticado no dia anterior (HOMMA, 2006), mas o preço mínimo que é determinado pelo vendedor só leva em consideração os gastos com a coleta dos frutos e o transporte. Os gastos com embalagens, como os “paneiros”, não são computados.

Outros fatores influenciam a formação do preço, como a qualidade do fruto, a disponibilidade no dia e o horário da negociação. Quanto mais frutos, menor o preço, ou, dependendo da qualidade, o feirante avalia se aumenta ou abaixa o preço. Segundo informações colhidas junto aos atacadistas de açaí nos entrepostos comerciais, sabe-se que o açaí da Ilha de Marajó é mais saboroso que os outros, provavelmente por ser extraído ainda de madrugada e comercializado e batido no mesmo dia. O açaí da Ilha também tem um rendimento maior, em torno de 20% em relação aos demais e, além disso, existe uma padronização nas embalagens e pesos. A qualidade do fruto é avaliada em função do seu perfume e da coesão do pericarpo.

O horário da negociação também influencia, pois logo pela manhã existe maior oferta de fruto e com maior qualidade. Os frutos que chegam mais tarde tendem a vir de locais mais distantes e transportados em condições inadequadas, pois chegam em barcos maiores, onde os paneiros são empilhados no porão, cobertos por plástico e com gelo espalhado por cima. O fluxo de ar ineficiente das camadas de gelo para os cestos causa grandes variações de temperatura que acabam reduzindo o tempo de vida útil do fruto e sua qualidade (PESSOA, 2012).



Figura 3. Embarcações que transportam o açaí.

O diagrama da Figura 4 apresenta um modelo de formação do preço, onde o preço praticado depende: i) do Último preço praticado no dia anterior; ii) do Custo de coleta e transporte; iii) da Relação oferta/demanda no dia e da qualidade do fruto, e; iii) da Expectativa de oferta futura.

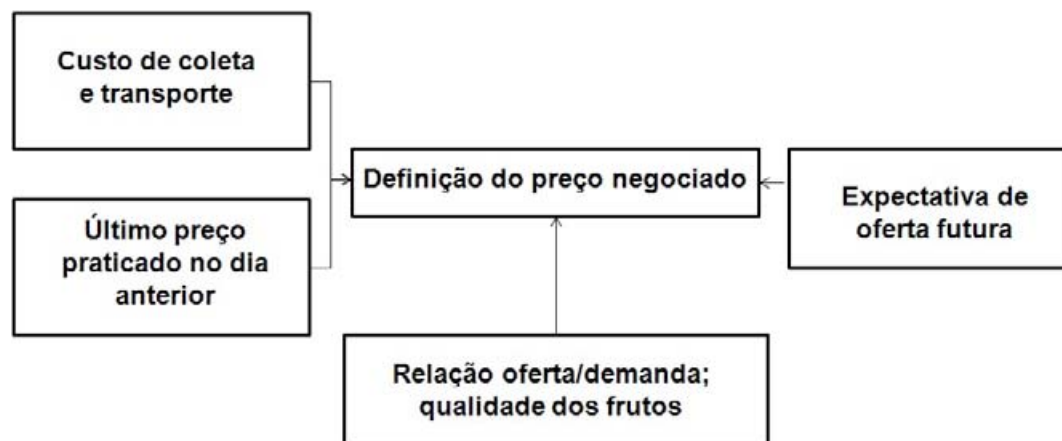


Figura 4. Diagrama de modelo de formação do preço.

METODOLOGIA DE ANÁLISE

BASE DE DADOS

Os dados utilizados se referem aos preços do paneiro de 28/30 kg de fruto de açaí vendido na Feira do Açaí em Belém, PA, nos dias úteis no período de 12 de abril de 2004 a 30 de novembro de 2009, totalizando 1.471 observações. A fonte dos dados foi obtida através da Gerência Executiva de Estatística e Mercado Agrícola (Geema), da Secretaria de Agricultura do Estado do Pará (SAGRI-PA, 2010). A série foi deflacionada, ou seja, foi feita a correção monetária baseada no Índice Geral de Preços Disponibilidade Interna (IGP-DI), cujos valores são apresentados na página do Portal Brasil (FGV, 1998).

SÉRIES TEMPORAIS

Uma série temporal é um conjunto de observações ordenadas no tempo, sendo cada observação representada por $Z(t)$.

Os principais objetivos da análise de séries temporais são investigar como a série foi gerada, descrever seu comportamento, encontrar periodicidades e causalidades e, possivelmente, obter previsões de valores futuros (MORETTIN; TOLOI, 2004).

O modelo clássico diz que a série pode ser escrita como a soma de três componentes básicos: tendência ($T(t)$), sazonalidade ($S(t)$) e um termo aleatório ($a(t)$):

$$Z(t) = T(t) + S(t) + a(t)$$

A tendência em séries econômicas é formada durante períodos longos de tempo. Já a componente sazonal ocorre quando as observações apresentam um comportamento periódico. Retirando da série as componentes $T(t)$ e $S(t)$, resta a componente aleatória ou residual $a(t)$.

TENDÊNCIA

Primeiramente, é preciso verificar a presença de tendência na série por meio de testes estatísticos. Existem diversos, entre eles o Teste do Sinal de Cox-Stuart. O primeiro passo, entretanto é a análise gráfica, que pode apresentar características importantes sobre a série. A tendência será estimada supondo que a componente sazonal não esta presente, o que equivale ao modelo:

$$Z(t) = T(t) + a(t).$$

Existem alguns métodos de estimar $T(t)$ entre os quais o ajuste polinomial e a suavização. Para ajustar uma reta, supõe-se que $T(t) = \alpha + \beta t$. Para estimar os parâmetros α e β utiliza-se o método dos mínimos quadrados e minimiza-se a soma dos quadrados dos resíduos; assim, obtêm-se as equações normais:

$$n\hat{\alpha} + \hat{\beta} \sum_{t=1}^n t = \sum_{t=1}^n Z(t) \quad \hat{\alpha} \sum_{t=1}^n t + \hat{\beta} \sum_{t=1}^n t^2 = \sum_{t=1}^n tZ(t)$$

Os estimadores são calculados como:

$$\hat{\alpha} = \bar{Z} - \hat{\beta} \bar{t}$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{t=1}^n tZ(t) - \left[\left(\sum_{t=1}^n t \right) \left(\sum_{t=1}^n Z(t) \right) \right]}{\sum_{t=1}^n t^2 - \frac{\left(\sum_{t=1}^n t \right)^2}{n}}$$

onde $\bar{Z} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n Z(t)$ é a média amostral, e $\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n t$.

SAZONALIDADE

Assim como para a tendência, convém verificar a presença de sazonalidade, por meio da observação dos dados seguida de testes estatísticos como o de Kruskal-Wallis, o de Friedman e a análise de variância. Morettin e Toloi alertam, entretanto, que esses métodos nem sempre fornecem resultados válidos.

Existem vários procedimentos para estimar a sazonalidade de uma série. Os mais utilizados são o método da regressão e o método das médias móveis. Para estimar a sazonalidade pelo método das médias móveis, primeiro deve-se estimar e subtrair a tendência da série. Em seguida, calcula-se a média amostral de cada mês por :

$$\bar{S}_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} S_{ij}$$

(i - corresponde aos dias do mês e j aos meses do ano, caso os dados sejam mensais).

Depois, calcula-se a média amostral de toda a série (Z) para finalmente estimar a sazonalidade por meio da equação:

$$S(t) = \bar{S}_j - \bar{Z}$$

Caso os dados sejam diários, pode-se generalizar a fórmula de maneira a calcular as médias parciais dos dias, como no seguinte exemplo: no primeiro dia de abril de 2004 a média é o seu próprio valor; já no primeiro dia de abril de 2005, a média é dada por:

$$\frac{1^{\text{º}} \text{valor} / \text{abril} / 2004 + 1^{\text{º}} \text{valor} / \text{abril} / 2005}{2}$$

E assim sucessivamente para todos os dias no decorrer dos anos observados.

ANÁLISE TÉCNICA

A análise técnica constitui-se de um conjunto de métodos e ferramentas que, por meio da observação do comportamento passado do mercado, busca identificar tendências para o futuro. Atualmente, é uma das abordagens mais utilizadas pelos analistas para identificação de tendências no mercado de capitais (DEBASTIANI, 2008). Dentro da análise técnica, existem diversas ferramentas, entre elas o gráfico de Candlestick, as linhas de suporte e resistência, e os rastreadores de tendências.

GRÁFICO DE CANDLESTICK

A análise do gráfico de Candlestick é uma técnica muito utilizada na bolsa de valores. Sua origem é japonesa e o gráfico representa de forma sintética os preços praticados no período, na forma de barras verticais. Cada *candle* contém o preço de abertura, fechamento, preço mínimo e máximo do período, e a intensidade de sua variação. Possui esse nome devido a seus elementos apresentarem aparência de uma vela.

Os *candles* são representados por cores diferentes que variam de acordo com o movimento dos preços: quando vazio, indica que o preço de fechamento foi superior ao de abertura; quando preenchido, indica que o preço de fechamento foi inferior ao de abertura (Figura 5). Dessa forma, um *candle* vazio significa um período de alta e um *candle* preenchido um período de baixa (DEBASTIANI, 2007).



Figura 5. Exemplos de “Candlesticks”.

LINHAS DE SUPORTE E RESISTÊNCIA

Nos gráficos da série de preços é possível notar comportamentos repetitivos de reversão em determinados valores. Traçando uma reta horizontal por esse valor, é como se os preços batessem e refletissem para baixo. Tais retas levam o nome de retas de suporte. Podem-se traçar também retas onde os preços não caem abaixo de certo valor. Essas, por sua vez, são chamadas ‘retas de resistência’.

Essas linhas de suporte e resistência são referências visuais que ajudam a identificar a tendência dos preços. As linhas de suporte são traçadas junto aos preços mínimos, e as linhas de resistência junto aos preços máximos relativos ao período analisado, sendo uma forma de registro baseada no passado para indicar uma ruptura (ou não) do comportamento dos preços.

RASTREADORES DE TENDÊNCIAS

A tendência é o movimento principal dos preços no período analisado. Ela é importante porque sugere o futuro próximo, em que, em geral, as tendências continuam seu movimento até que algum fato relevante as interrompa (DEBASTIANI, 2008). Os rastreadores são fórmulas matemáticas baseadas na estatística descritiva, que usam valores passados para confirmar, ou não, uma alteração de tendência. Os principais métodos de rastreamento de tendências são: Média Móvel, Média Móvel Exponencial e Combinação de duas Médias Móveis Exponenciais, chamadas de Moving Average Convergence and Divergence (MACD).

Médias Móveis

As Médias Móveis são ferramentas muito utilizadas no mercado financeiro com a finalidade de ajudar a identificar tendências, tanto de curto como de longo prazo. Geralmente, utiliza-se o cruzamento da série de preços em formato de Candlestick com uma média móvel, ou o cruzamento de duas médias móveis com períodos distintos, para sinalização de mudança de tendência. Quando a média mais curta cruza a média mais longa para cima, é sinalizada a tendência de alta. Caso contrário, o movimento é de baixa (CÔRREA et al., 2006). A média móvel é calculada por meio da fórmula:

$$MM = \frac{(P_1 + P_2 + \dots + P_n)}{n}$$

onde *n* é a quantidade de períodos. A cada novo período exclui-se o mais antigo mantendo sempre a mesma quantidade de períodos no cálculo.

Médias Móveis Exponenciais

As Médias Móveis Exponenciais são menos suscetíveis à distorção causada pelo impacto duplo (de entrada e saída de preços) das Médias Móveis. Elas também são utilizadas para compor outras ferramentas de análise, como o MACD. A fórmula para o cálculo das Médias Móveis Exponenciais utiliza a Média Móvel Exponencial do dia anterior (MEO), multiplicada pelo fator (1-k), mais o valor do fechamento de hoje (VFO) multiplicado por 'k':

$$MME = k \cdot VFO + (1-k) \cdot MEO$$

onde $k = 2/(n+1)$

sendo *n* o número de eventos em relação aos quais calculam-se as médias.

A Média Móvel Exponencial do primeiro dia é calculada como a Média Móvel Aritmética. Por exemplo, se *n* foi definido igual a 7, o primeiro valor de MEO corresponde à média aritmética dos primeiros 7 eventos.

MACD

O valor MACD é obtido da diferença de duas Médias Móveis Exponenciais (a menor menos a maior; MME). Comumente, uma das séries é calculada para k=26 e a outra para k=12, sendo, neste caso, MACD = MME(12) - MME(26). Como a série mais curta é mais sensível a variações de preço, quando o preço do fruto aumenta, o valor de MACD tende a números mais positivos, e vice-versa. Essa é uma das duas maneiras de usar o método. A outra maneira utiliza uma terceira série, chamada de Sinal, com *k* menor ainda, em geral k=9. Nesse caso, Sinal = MME(9). A linha de Sinal cria uma referência de apoio à tomada de decisão: quando a linha MACD cruza para cima a linha de Sinal, significa que os preços começaram a subir e é hora de comprar o ativo. Quando a linha MACD cruza para baixo a linha de Sinal, os preços começaram a cair e é hora de vender o ativo (VIDOTTO et al., 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentadas e discutidas a tendência e a sazonalidade da série, e a aplicação da análise técnica.

ANÁLISE DA SÉRIE: TENDÊNCIA E SAZONALIDADE

A análise gráfica da série de preços do fruto de açaí mostrou o comportamento geral dos dados, de onde se pode estimar um padrão de comportamento. No gráfico da série diária (Figura 6), é possível observar um padrão principal de altas e baixas de preço devido à safra e entressafra. Mesmo dentro de cada fase do padrão (safra ou entressafra) os preços variam consideravelmente. Isso pode ser devido à forma como o fruto de açaí é comercializado na feira. Também foi possível observar uma tendência de valorização do fruto no período observado.

A tendência corresponde ao comportamento de longo prazo da série e mostra como os preços tendem a evoluir ao longo dos anos. Para confirmar a presença da tendência foi utilizado o teste dos sinais de Cox-Stuart, que confirmou a presença de tendência crescente na série (EDER, 2011).

A Figura 6 mostra a tendência geral da série, de aumento linear dos preços do fruto de açaí. Foi calculada também a tendência dos preços médios da safra e da entressafra (Figura 7), de onde se observa que a inclinação da reta de tendência do preço médio na entressafra foi de R\$ 7,11/ano, e a inclinação da reta de tendência do preço médio na safra foi de R\$ 2,52/ano. Portanto, o preço médio na entressafra vem crescendo mais rapidamente que o preço médio na safra.

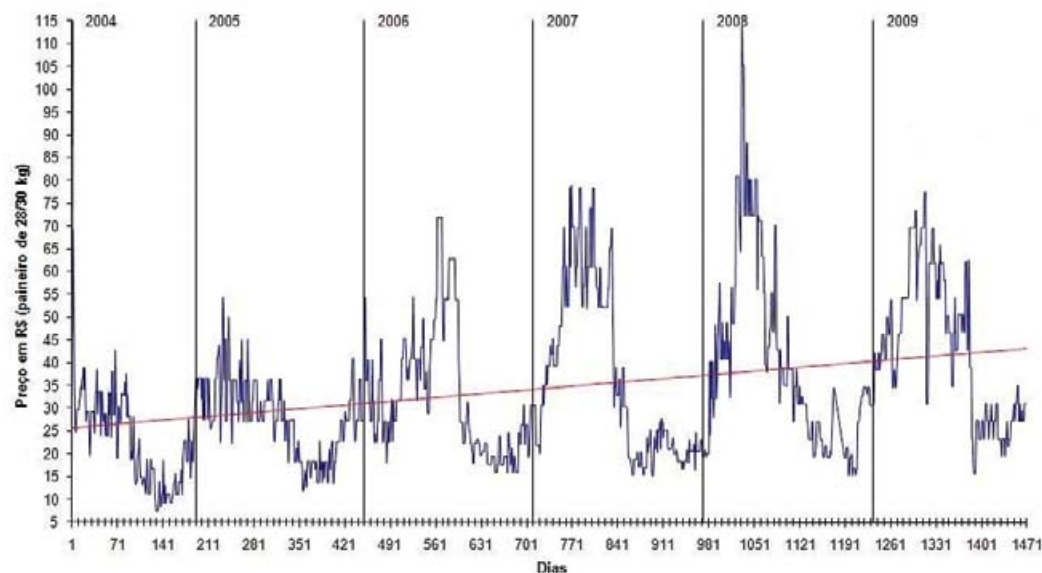


Figura 6. Série diária de preços (R\$) do paneiro de 28/30 kg do fruto de açaí vendido na Feira do Açaí, Belém, PA, abr/04 a nov/09. A reta corresponde à tendência linear da série diária.

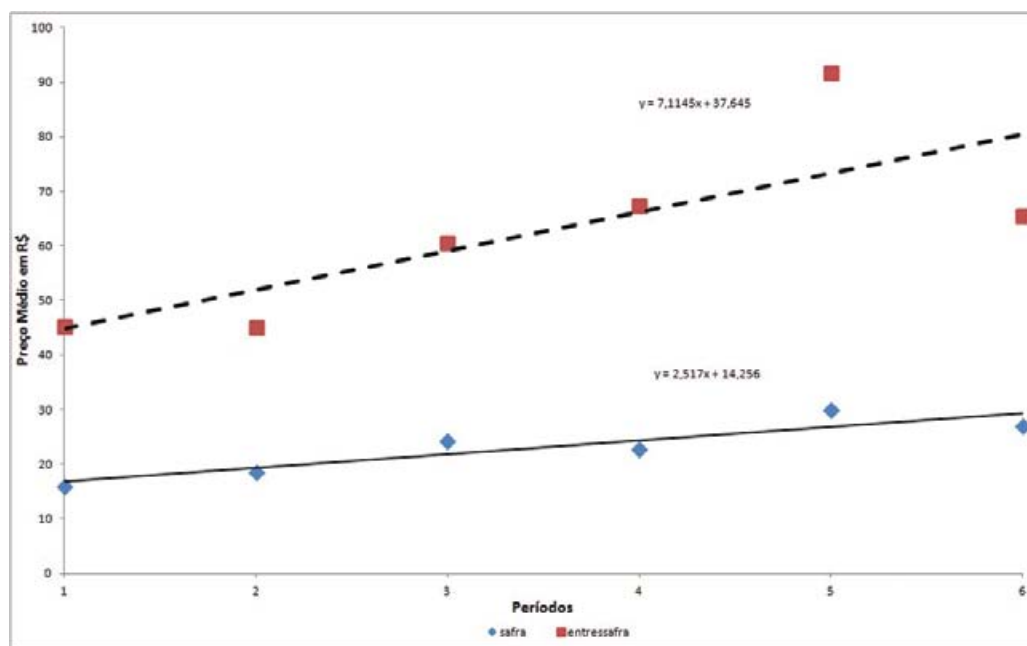


Figura 7. Tendência linear dos preços (R\$) médios no período da safra e entressafra do fruto de açaí de 2004 a 2009.

Para obter uma estimativa da sazonalidade da série, a partir da série livre de tendência, foi aplicado o método de Médias Móveis, que é utilizado quando a sazonalidade varia com o tempo (MORETTIN; TOLOI, 2004). Assim, foi possível obter o gráfico da sazonalidade da série (Figura 8), onde são observados seis picos e seis vales, ou seja, um período completo (pico e vale) se repete seis vezes. Como esses períodos se repetem há aproximadamente 260 dias, pode-se dizer que a sazonalidade é anual, visto que a série analisada é diária de cinco dias, e que um ano possui aproximadamente 252 dias úteis. Para identificar o início e o fim de cada período, utilizou-se como referência a mediana entre os pontos mínimo e máximo do ano. Dessa forma, ficou mais fácil analisar a duração dos vales, que se referem à duração da safra, e dos picos, que se referem à duração da entressafra.

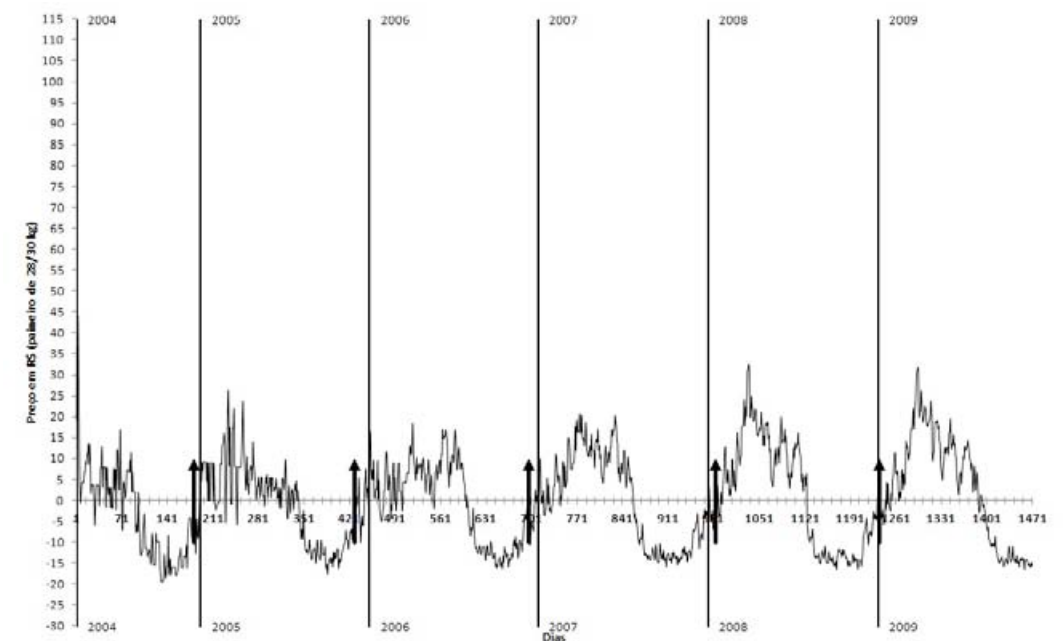


Figura 8. Sazonalidade da série diária de preços (R\$) do paneiro de 28/30 kg do fruto de açaí vendido na Feira do Açaí, Belém, PA, abr/04 a nov/09, com os respectivos períodos. Na Figura, estão identificados o início de cada ano (retas verticais maiores) e o início de cada período (setas para cima).

A Figura 9 mostra a duração da safra e da entressafra durante os anos estudados, de onde se conclui que a duração média da entressafra foi de 7,5 meses, variando entre 5,3 e 8,3 nos meses entre dezembro e julho e entre janeiro e julho. A safra, por sua vez, apresentou duração média de 5 meses, variando entre 3,7 e 6,5, nos meses entre julho e novembro, agosto e dezembro, e julho e janeiro. Os resultados estão próximos aos encontrados na literatura (VASCONCELOS; ALVES, 2006).

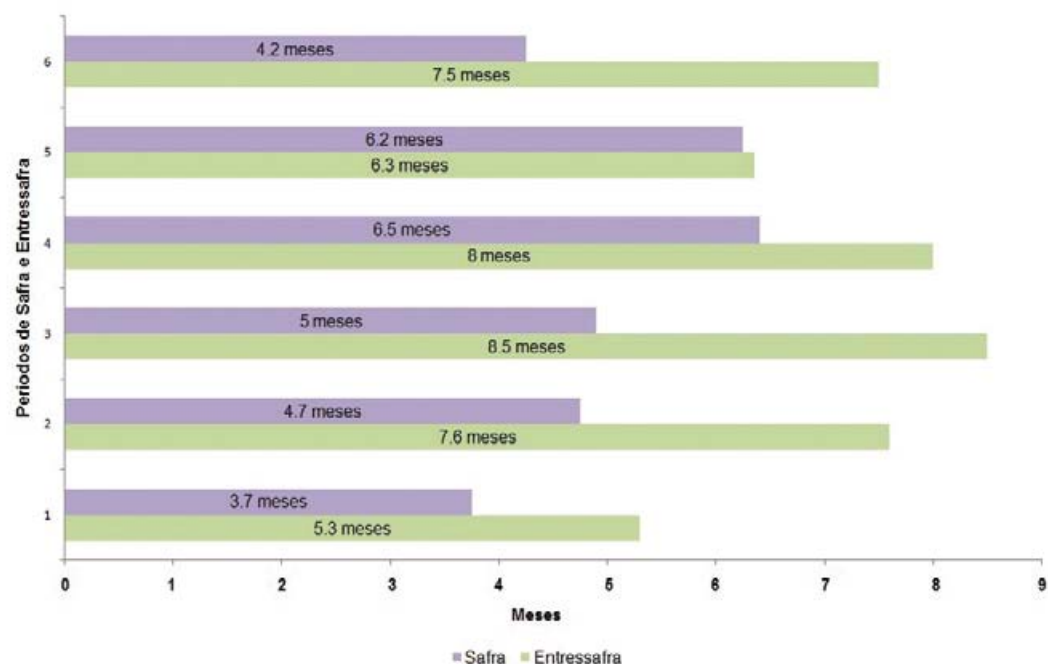


Figura 9. Duração da Safra e Entressafra do fruto de açaí nos anos 2004 a 2009.

APLICAÇÃO DA ANÁLISE TÉCNICA

A aplicação da análise técnica teve como objetivo desenvolver um protocolo de apoio à decisão quanto à mudança de tendência da série, ou seja, na identificação da transição entre safra e entressafra. Essa informação é especialmente útil a produtores, intermediários, agroindustriais e “traders”, cuja rentabilidade de seus negócios depende da variação dos preços e da tendência da série. Primeiramente, a série foi reescrita no formato de “Candlesticks”. Em seguida, foram traçadas linhas de suporte e de resistência para avaliação de aplicabilidade e, finalmente, foram testados três rastreadores de tendências: Médias Móveis, Médias Móveis Exponenciais e MACD.

O gráfico de Candlesticks da Figura 10 exemplifica algumas das possíveis retas de suporte e resistência. Essas são retas horizontais que apresentam o comportamento médio de certo período de referência. A reta é de suporte quando o período de referência é de preços baixos, e de resistência quando é de preços altos. Quando o valor atual cruza para baixo a linha de suporte, indica uma possível tendência de queda dos preços. Quando o valor atual cruza para cima a linha de resistência, indica uma possível tendência de subida dos preços. O exemplo mostrado na Figura 10 é muito particular e tem caráter educativo. As linhas de suporte foram traçadas nos vales do gráfico (ou preços mínimos) e as linhas de resistência foram traçadas nos topos do gráfico (ou preços máximos). Entretanto, esse método pode ser usado em qualquer conjunto de eventos da série. No exemplo, é possível observar os pontos de reversão tanto nas linhas de suporte como nas linhas de resistência. É possível notar que

nas semanas 27 (outubro), 77 (setembro), 135 (novembro), 180 (setembro), 242 (novembro) e 279 (agosto), houve reversão nas linhas de suporte, indicando assim um pico de safra, ou seja, a partir desse ponto a tendência dos preços foi de subida. Também é possível notar que nas semanas 14 (julho), 47 (março), 91 (janeiro), 113 (junho), 154 (março), 205 (março) e 260 (abril), houve reversão nas linhas de resistência, indicando assim um pico de entressafra, ou seja, a partir desse ponto a tendência dos preços é cair.

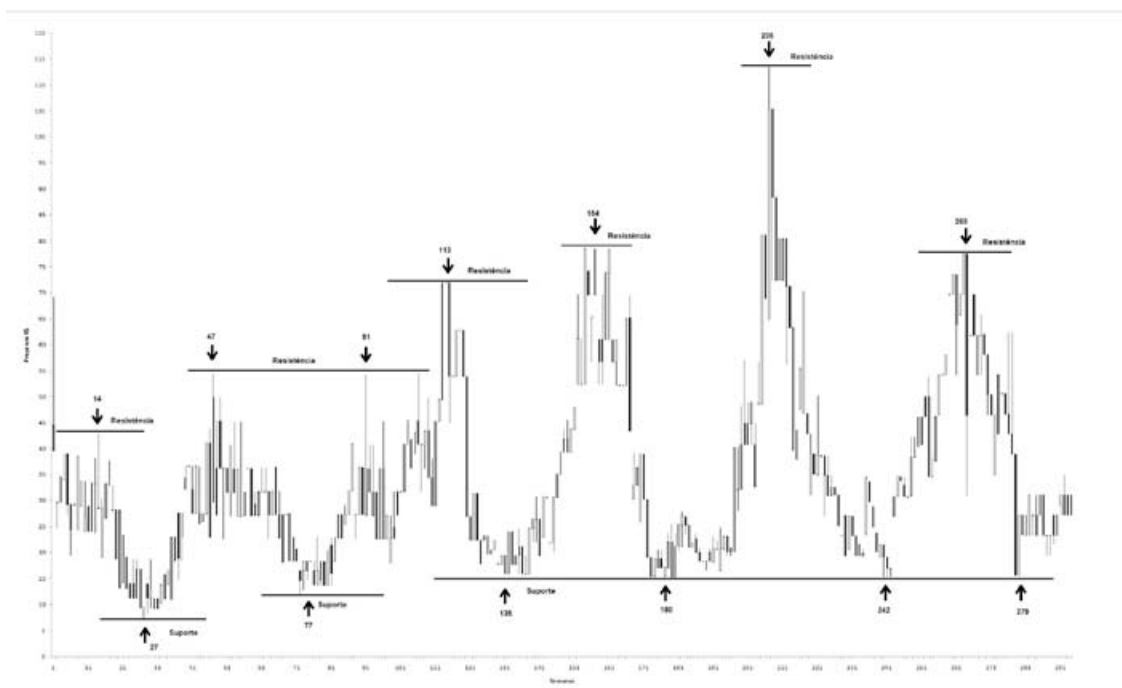


Figura 10. Gráfico de “Candlestick” para a série semanal de preços do fruto de açaí com linhas de suporte e resistência, no período de abr/2004 a nov/2009. As semanas com picos de safras e entressafras são indicadas pelas setas.

As linhas de suporte e resistência, portanto, servem como referências, facilitando o reconhecimento de uma mudança de tendência e servindo assim como ferramenta gráfica de apoio.

Médias Móveis

Primeiramente foi aplicado o método do cruzamento de duas médias móveis, uma de quatro semanas e a outra de oito semanas (Figura 11). Quando a média móvel mais curta

cruza a média móvel mais longa para cima, é sinalizada a tendência de alta, que no nosso caso significa saída da safra e entrada na entressafra. Caso contrário, o movimento é de baixa, que no nosso caso corresponde à saída da entressafra e entrada na safra. É possível notar que a média móvel menor cruzou para baixo a média móvel maior nas semanas 19 (agosto), 55 (abril), 93 (janeiro), 109 (maio), 117 (julho), 160 (maio), 186 (outubro), 211 (abril), 238 (outubro) e 264 (abril), sugerindo uma tendência de baixa, que na série estudada seria o término da entressafra e início da safra. Também é possível notar que a média móvel menor cruzou para baixo a média móvel maior nas semanas 33 (novembro), 81 (outubro), 101 (março), 112 (maio), 137 (novembro), 179 (setembro), 191 (dezembro), 233 (setembro), 243 (dezembro) e 291 (novembro), sugerindo uma tendência de alta, que no nosso caso seria o término da safra e início da entressafra. O cruzamento das médias nas semanas 93, 109, 186 e 238, sugerindo o início de uma tendência de baixa, e nas semanas 112, 179 e 233, sugerindo o início de uma tendência de alta, na verdade é uma oscilação local dentro da tendência, que o método não é capaz de diferenciar, mas que o usuário pode reconhecer considerando as demais informações sobre o comportamento da série.

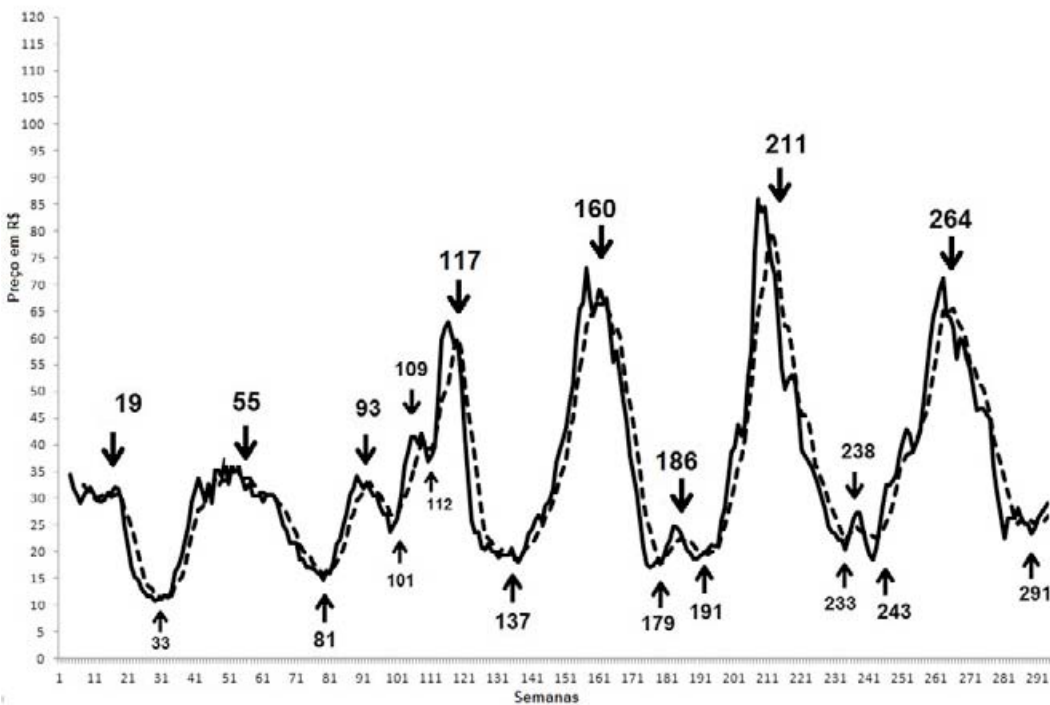


Figura 11. Gráfico de Candlestick com duas Médias Móveis (4 semanas – linha cheia; 8 semanas – linha pontilhada) para a série de preços do fruto de açaí, no período de abr/2004 a nov/2009. As semanas com pico de safra e entressafra são indicadas pelas setas.

Médias Móveis Exponenciais

O cruzamento de duas Médias Móveis Exponenciais segue o mesmo raciocínio do cruzamento de duas médias móveis. Quando a Média Móvel Exponencial mais curta cruza a Média Móvel Exponencial mais longa para cima, sinaliza a tendência de baixa, que no nosso caso significa início da safra e término da entressafra. Caso contrário, o movimento é de alta, que no nosso caso seria término da safra e início da entressafra. As médias móveis utilizadas foram de oito semanas e de dezesseis semanas (Figura 12). Pode-se notar que a Média Móvel Exponencial menor cruzou para cima a Média Móvel Exponencial maior nas semanas 16 (julho), 60 (junho), 120 (julho), 165 (junho), 216 (maio) e 270 (junho), sugerindo tendência de baixa, ou seja, o término da entressafra e início da safra. Também é possível notar que a Média Móvel Exponencial maior cruzou para cima a Média Móvel Exponencial menor nas semanas 34 (dezembro), 81 (outubro), 142 (dezembro), 195 (janeiro) e 243 (dezembro), sugerindo tendência de alta, ou seja, o término da safra e início da entressafra. Neste caso, o método não apresentou falso positivo.

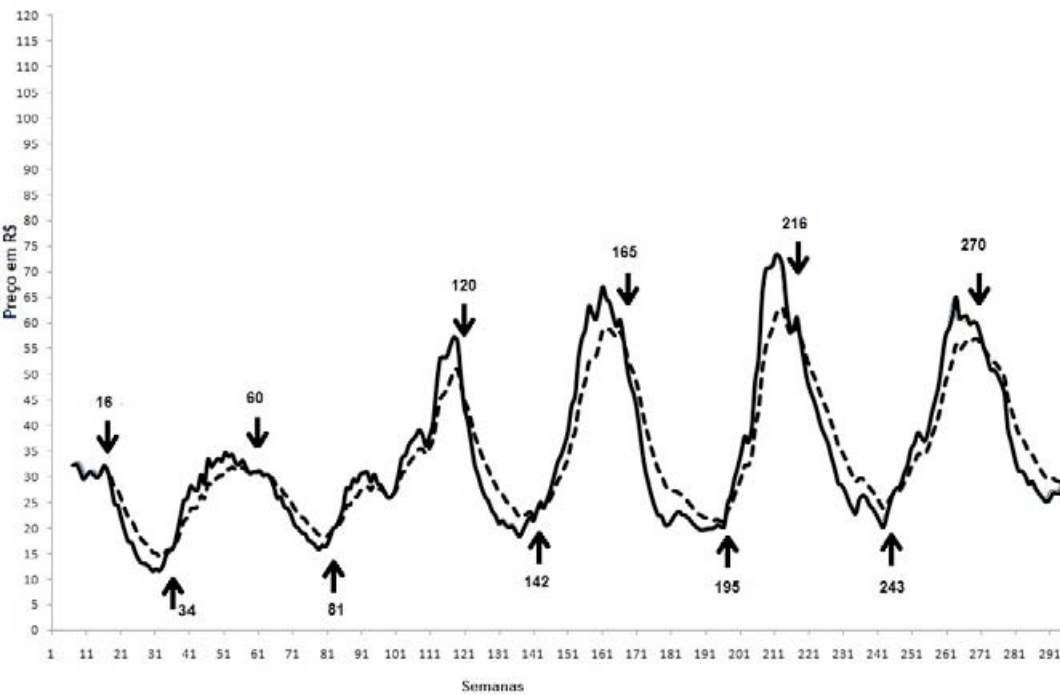


Figura 12. Cruzamento de duas Médias Móveis Exponenciais (8 semanas – linha cheia; 16 semanas – linha pontilhada) para a série de preços do fruto de açaí, no período de abr/2004 a nov/2009. As semanas que indicam pico de safra e entressafra são indicadas pelas setas.

MACD

Para a utilização do MACD, foram calculadas duas Médias Móveis Exponenciais, uma de oito semanas e outra de dezesseis semanas, subtraídas para o cálculo do MACD. Foi calculada a Média Móvel Exponencial do MACD de quatro semanas, chamada de Sinal. O MACD indica tendência de alta quando a linha do MACD cruza para cima a linha do Sinal, e indica tendência de baixa em caso contrário.

Na Figura 13, pode-se verificar que o MACD indica tendência de alta, isto é, entrada na entressafra nas semanas 27 (outubro), 78 (outubro), 100 (janeiro), 110 (maio), 129 (setembro), 176 (agosto), 230 (setembro) e 283 (setembro), ou seja, a ferramenta antecipou em algumas semanas a entrada na entressafra, se comparado com as semanas indicadas pelos métodos anteriores, exceto nas semanas 100 e 110 que indicaram uma falsa tendência de alta. Também é possível observar que o MACD indicou tendência de baixa, ou seja, entrada na safra, nas semanas 13 (julho), 46 (fevereiro), 90 (dezembro), 107 (abril), 116 (junho), 156 (abril), 208 (abril) e 262 (abril), ou seja, aqui também a ferramenta antecipou em algumas semanas a entrada na safra, se comparado com as semanas indicadas pelos métodos anteriores, exceto na semana 107 que indicou uma falsa tendência de baixa.

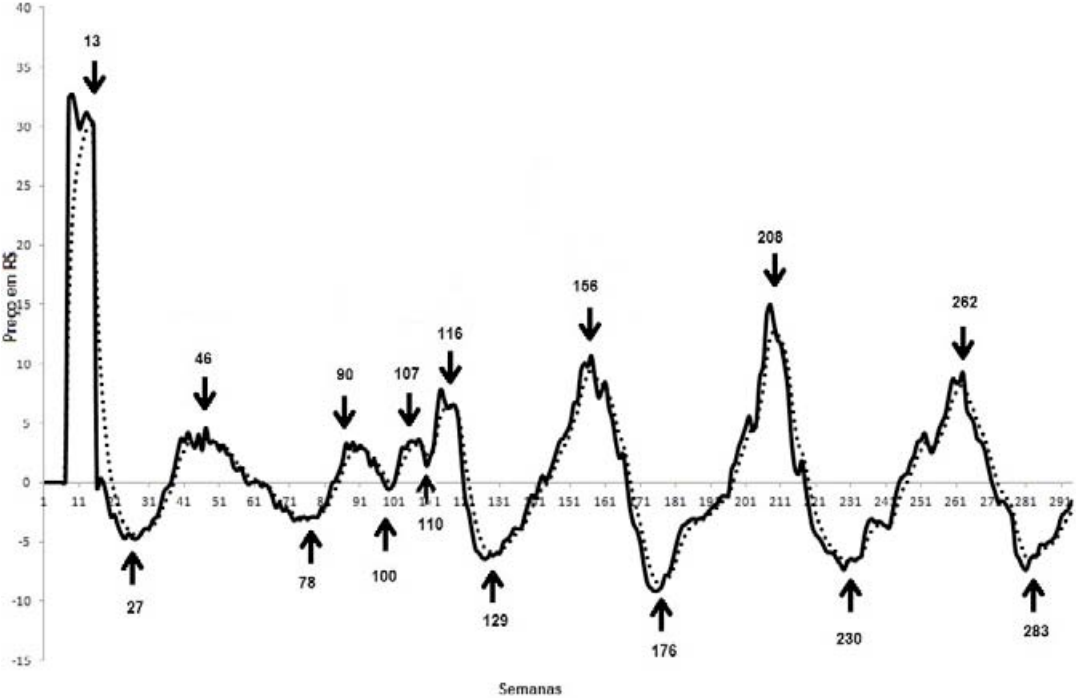


Figura 13. Gráfico de MACD (linha cheia) e Sinal (linha pontilhada), para a série de preços do fruto de açaí, no período de abr/2004 a nov/2009. As semanas que indicam pico de safra e entressafra são indicadas pelas setas.

O método antecipou a entrada tanto da safra como da entressafra em torno de quatro semanas se comparado com os métodos anteriores. Dessa forma, o MACD, com os

parâmetros sugeridos, foi o método que mais rapidamente identificou o início da safra e entressafra.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O açaí é um produto que desperta cada vez mais interesse pela diversidade de aplicações, seja como fonte nutricional básica para uma parte da população da região Norte, seja como matéria-prima para a fabricação de energéticos, cosméticos e biojóias.

Devido à crescente demanda nos últimos anos e à sazonalidade da oferta de frutos, os atores desse mercado devem ficar atentos às variações do preço para assegurarem sua margem de lucro.

A análise da série comprovou uma tendência crescente dos preços. A sazonalidade presente na série mostrou claramente a presença de seis períodos completos (picos e vales) que se repetem a cada 260 dias úteis, indicando sazonalidade anual.

A duração da entressafra em relação ao preço ficou próxima de sete meses e meio, variando entre dezembro e julho. Já a duração da safra ficou próxima de cinco meses, variando entre julho e janeiro, o que está de acordo com o que foi encontrado na literatura.

A utilização da análise técnica estatística mostrou que as linhas de suporte e resistência podem ser ferramentas visuais úteis.

A aplicação das médias móveis de quatro e oito semanas apresentou uma boa rastreabilidade dos preços, prevendo com razoável nível de acerto a entrada na safra e na entressafra.

A aplicação das Médias Móveis Exponenciais de oito e dezesseis semanas mostrou que a ferramenta pode rastrear a variação do preço, porém não antecipa a entrada de safra/entressafra.

O MACD, com os parâmetros sugeridos, foi o método que mais rapidamente identificou o início da safra/entressafra, se comparado com os outros métodos testados.

Referências

- CÔRREA, M. F.; LACHTERMACHER, G.; MACHADO, M. A. S. Introdução de redes neurais em modelos de médias móveis na previsão de preços. **Resenha BM&F**, n. 167, p. 89-97, 2006. Disponível em: <http://www2.bmf.com.br/CIM/Fotos.asp?FotoMIME=http://www2.bmf.com.br/cimConteudo/W_ArtigosPeriodicos/redesneurais167.pdf>. Acesso em: 19 jul. 2011.
- DEBASTIANI, C. A. **Candlestick: um método para ampliar lucros na bolsa de valores**. São Paulo: Ed. Novatec, 2007.
- DEBASTIANI, C. A. **Análise técnica de ações: identificando oportunidades de compra e venda**. São Paulo: Ed. Novatec, 2008.
- EDER, K. **Aplicação de metodologias para análise e previsão do preço do fruto de açaí**. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- FGV. **Índice Geral de Preços: IGP-DI**. 1998. Disponível em: <<http://www.portalbrasil.net/igp.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2010.
- HOMMA, A. K. O. **Sistema de Produção do Açaí: mercado e comercialização**. 2006. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAai_2ed/paginas/mercado.htm>. Acesso em: 5 jun. 2010.
- LIMAL, M. A. V. de; MAIA, L. F. T.; ALVES, S.; SILVA, J. L. G. da. O Potencial Econômico do Açaí na Mesorregião do Marajó. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10; ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 6., 2006, São José dos Campos. **Anais eletrônicos...** São José dos Campos, Universidade do Vale do Paraíba, 2006. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/sociais/epg/EPG00199_01C.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2010.
- MORETTIN, P. A.; TOLOI, C. M. de C. **Análise de séries temporais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- NASCIMENTO, M. J. M. Mercado e comercialização de frutos de açaí. Belém, PA: **CFCH/UFPA**, 1992. Relatório de Pesquisa, Tomo III.
- NOGUEIRA, O. L. **Sistema de Produção do Açaí: introdução e importância econômica**. 2006. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai_2ed/paginas/intro.htm>. Acesso em: 5 jun. 2008.
- PARÁ (Estado). Secretaria de Estado de Agricultura. GEEMA. **Mercado Agrícola: preços no atacado no mercado de Belém**. Disponível em: <<http://www.sagri.pa.gov.br/?q=node/127>>. Acesso em: 14 jul. 2010.

PESSOA, J. D. C. Açaí handling and processing temperatures and effects on anthocyanin concentrations. *Acta Horticulturae*, The Hague, v. 1, n. 934, p. 69-76, 2012. Edição dos proceedings XXVIII international horticultural congress on science horticulture for people; Proceedings of the International symposium on postharvest, 2012.

VASCONCELOS, M. A. M. de; ALVES, S. M. **Sistema de Produção do Açaí: colheita e pós-colheita**. 2. ed. 2006. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai_2ed/paginas/colheita.htm>. Acesso em: 30 nov. 2009.

VIDOTTO, R. S.; MIGLIATO, A. L. T.; ZAMBON, A. C. O Moving Average Convergence-Divergence como Ferramenta para a Decisão de Investimentos no Mercado de Ações. **RAC**, Curitiba, v. 13, n. 2, art. 7, p. 291-309, Abr./Jun. 2009.

O FRUTO

3. ANATOMIA E ONTOGENIA DOS FRUTOS DO AÇAIZEIRO: ASPECTOS ESTRUTURAIS E MICROQUÍMICOS

*Gisele Vieira Ribeiro
José Dalton Cruz Pessoa
Marcos Arduin*

INTRODUÇÃO

A família Arecaceae, que abrange as plantas conhecidas como palmeiras, apresenta várias espécies de considerável importância econômica (SODRÉ, 2005), e caracterizou grandes áreas como centros de exploração comercial na produção de palmito comestível e frutos. Dentre as espécies mais importantes do gênero *Euterpe*, destacam-se *Euterpe edulis* (conhecida como juçara), *Euterpe precatoria* (açaí solteiro) e *Euterpe oleracea* (açaizeiro). A Floresta Atlântica abriga populações nativas de *E. edulis* que, devido ao interesse na obtenção do palmito, tiveram seu número de indivíduos reduzido (MARTINS et al., 2007). Essa palmeira possui um único estipe que não se perfilha, e a extração do palmito causa a morte do indivíduo (JARDIM; ANDERSON, 1987). *E. precatoria* localiza-se em áreas do alto Rio Amazonas e afluentes (FRANKE et al., 2001), fornece palmito e madeira de boa qualidade (AGUIAR; MENDONÇA, 2003), além dos frutos que constituem o suco de açaí. Tal como *E. edulis*, essa palmeira possui apenas um estipe que não se perfilha (AGUIAR; MENDONÇA, 2002) e seu corte também leva à morte do indivíduo. *E. oleracea* é predominantemente encontrada no baixo Amazonas, Ilha de Marajó e proximidades (FRANKE et al., 2001). É uma palmeira que possui ramificações basais, perfilhamento, (ROGEZ, 2000) formando vários estipes. Consequentemente tem alto potencial para manejo de extração do palmito, preservando-se o indivíduo, o que não acontece com *E. edulis* e *E. precatoria*.

O açaizeiro, além do palmito, é um grande fornecedor de frutos, um alimento de alto teor energético e nutricional: fonte de proteínas e lipídios (ROGEZ, 2000) e elevado teor de antocianinas (NOGUEIRA et al., 2005), destacando-se o uso terapêutico (ROCHA et al 2007), medicinal (CÓRDOVA-FRAGA et al., 2004), alimentar (COÏSSON et al., 2005; MENEZES et al., 2008), bioenergético (REIS et al 2002), com elevada atividade antioxidante (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; SCHAUSS et al., 2006; BOBBIO et al., 2000). Por causa disso, o açaizeiro tem impactado significativamente o mercado comercial. Além disso, pode ser fonte de material para a fabricação de papel e celulose (MELO et al., 1974) e produção de compósitos a partir de fibras (COSTA, 2004). Também apresenta potencial ornamental (JOLY, 1998; LORENZI, 1998), em vista de seus aspectos morfológicos.

A morfologia das palmeiras não varia muito entre as espécies, por isso podem apresentar folhas pinadas ou palmadas, flores pouco vistosas, inflorescências envolvidas por brácteas, estipe único ou múltiplo e raízes fasciculadas, sendo adventícias ou aéreas quando habitam solos úmidos. (SODRÉ, 2005). E. oleracea possui altura de 20 a 25 m, com aglomeração de estipes de 15 a 25 cm de diâmetro, formando touceiras com um número de até 25 ramificações (LORENZI, 1998). Apresenta folhas pinadas, dispostas no mesmo plano e com aspecto pendular (SODRÉ, 2005).

Os frutos são globosos, pesando cerca de 2,6 a 3,0 g, o pericarpo tem aproximadamente 1 mm de espessura e internamente há um caroço duro (PAULA, 1975), que é a semente. Este caroço é envolvido por um denso sistema vascular (monostelos), formando um conjunto de fibras entrelaçadas e que permanecem aderidas após a retirada das partes externas do mesocarpo. Há pouca literatura com relação a estudos anatômicos desses frutos. Algumas descrições de seus aspectos anatômicos podem ser encontradas em Paula (1975). Este autor descreve os diferentes estádios de maturação dos frutos do açaizeiro e a localização de substâncias, como polifenóis e lipídios.

Os conhecimentos de como as partes internas do fruto de açaizeiro estão dispostas e a localização precisa das substâncias químicas que conferem valor nutricional ao suco obtido permitirá possíveis aplicações futuras no processamento industrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os frutos foram coletados na Ilha Murutucu (Belém, PA), no período de 29 de Setembro a 02 de Novembro de 2006, e fixados em formalina neutra tamponada 4%, pH 6,8 e CRAF III modificado, com ácido propiônico substituindo o ácido acético (KRAUS; ARDUIN, 1997). Os frutos foram enviados ao Laboratório de Anatomia Vegetal da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), armazenados até o momento do seu processamento e submetidos aos processos usuais de microtomia.

O material foi desidratado em série etanólica crescente (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 96°GL), deixando-se no mínimo duas horas em cada uma das soluções (KRAUS; ARDUIN, 1997). Algumas amostras foram incluídas em resina de glicolmetaacrilato, com solução de pré-infiltração (resina básica e etanol 96°GL) por dois dias e depois em resina básica por mais dois dias, segundo as instruções do fabricante (Leica) e então incluídas na resina de inclusão. Paralelamente, outras amostras foram desidratadas na série etanólica crescente até 50°GL e deixadas por uma semana em solução amolecedora (10 mL de etilenodiamina 98% e 90 mL de etanol 60°GL). A desidratação prosseguiu até etanol 100°GL. As amostras

foram submetidas a duas trocas em butanol terciário, infiltradas por dois dias e incluídas em parafina (MONTENEGRO, 1985).

Antes do seccionamento, os blocos de parafina foram parcialmente lapidados com lâmina de barbear no local onde seriam cortados, de forma a expor parte do material incluído. Esses blocos foram mergulhados em solução amolecedora de água e glicerina 20:1 (v/v) (JEWELL, 1958) e após três dias foram seccionados. Os blocos de resina e parafina foram seccionados em micrótomo rotativo com 8 µm de espessura.

Os cortes histológicos foram afixados em lâminas revestidas por adesivo de gelatina (BERLIN; MIKSCH, 1976). Para a distensão das seções, as lâminas foram colocadas em uma placa de aquecimento, desparafinadas em xileno e submetidas às colorações.

Para a coloração, foi usada a solução de tionina a 1% (m/v) e a combinação safranina e azul de Astra (KRAUS; ARDUIN, 1997). As lâminas foram montadas em bálsamo-do-canadá. Alguns testes microquímicos foram feitos nas amostras incluídas em resina. Para evidenciar os lipídios, os cortes foram corados por solução saturada de Sudan B em polietileno glicol 400 e glicerina 90% (1:1, v/v) (BRUNDETT et al., 1991). Outras lâminas foram tratadas previamente com xileno e coradas pelo mesmo processo, como uma contraprova. Outros cortes foram submetidos a tratamento com reagente Lugol (JOHANSEN, 1940), e outros corados com azul negro de anilina a 1% e posterior tratamento com ácido acético a 1% para evidenciar corpos proteicos. Todas essas lâminas foram montadas em xarope de Apáthy. Os cortes corados e os outros submetidos a tratamento microquímico foram analisados e fotografados em microscópio de luz.

RESULTADOS

E. oleracea é uma espécie monoica, possui ráquias do tipo espiga. Numa mesma ráquia podem ser encontradas flores estaminadas (Figura 1 e 2) e carpeladas (Figura 4). Essas flores são monoclamídeas (o perianto apresenta apenas sépalas), pequenas e pouco vistosas. A flor estaminada (Figura 1) compreende três sépalas e o androceu, seis estames, que apresentam filete e antera (Figura 2), que se abre por fenda lateral (deiscência rimosa). As flores são sésseis, mas a base de inserção é ampla e envolvida por brácteas (Figura 2). Os estames inserem-se ao redor de uma pequena protuberância, que pode ser interpretada como um pistilo abortado. Internamente (Figura 3), este se apresenta parenquimatoso, assim como a base. Nos cortes das anteras podem ser visualizados os grãos de pólen (Figura 3). As brácteas também se apresentam com um parênquima predominante em seu interior. O fruto jovem (Figuras 4 e 5) é muito semelhante à flor carpelada, pois ainda apresenta os três estigmas. Também estão presentes as três sépalas e as brácteas. Internamente a parede do ovário mostra-se como uma ampla massa de parênquima, na qual algumas regiões podem ser distinguidas ainda nesta fase. Mais externamente, este parênquima apresenta-se escuro, em tons castanhos, indicando o acúmulo de substâncias fenólicas (Figura 6 e 7). Internamente a ela, observa-se um parênquima com células de cores variadas, predominantemente claras, e de paredes muito finas. Ainda mais internamente, há um parênquima formado apenas por células de conteúdo claro, homogêneo e disperso por ele, o sistema vascular, formado por monostelos em fase inicial de desenvolvimento, é facilmente reconhecido. Finalmente, na parte central, concentram-se células com protoplasto de cor castanha (Figura 6). Diferente da flor estaminada, onde predomina o parênquima, as sépalas

e brácteas da flor carpelada apresentam fibras, que constituem camada de esclerênquima (Figura 7).

Na fase seguinte de desenvolvimento do fruto (Figura 8), a epiderme unisseriada está envolvida por uma fina camada de cutícula (Figura 9). A epiderme e o parênquima logo abaixo acumulam fenóis. O parênquima de reserva mais interno é constituído por células mais alongadas no sentido periclinal e ligeiramente alinhadas. Na região parenquimática onde se desenvolvem os monostelos, as células não apresentam esta disposição. No centro do fruto, observou-se parte do endosperma ainda em fase de núcleos livres, que formarão a reserva para a nutrição do futuro embrião. Neste processo a região vai passar pelo processo de celularização. Em outro estágio mais avançado (Figura 10), o parênquima fenólico apresenta ao menos dez camadas de células (Figura 11). Abaixo dele, diferencia-se o esclerênquima, cujas células já apresentam paredes espessas e formato isodiamétrico. As zonas seguintes ainda não mostram diferenças consideráveis nesta fase em relação à anterior. Os monostelos ainda apresentam-se em processo de diferenciação.

O fruto adulto (Figura 12) possui uma superfície lisa, de cor púrpura com aspecto fosco e seu diâmetro varia entre 1 e 2 cm. As células da epiderme apresentam-se diferenciadas das células do parênquima fenólico (Figura 13). A epiderme é unisseriada, glabra e cutinizada. No parênquima fenólico observa-se a presença das antocianinas e, abaixo, células agrupadas entre dez a doze camadas constituem a camada de esclerênquima. O parênquima de reserva possui três ou quatro camadas de células mais alongadas no sentido anticlinal, com um formato prismático. A Figura 14 ilustra as camadas desenvolvidas, observadas no fruto adulto, em correspondência com a Figura 15, na qual se baseou. Na coloração com azul de Astra, observa-se que o citoplasma das células do parênquima de reserva mostra-se bem mais denso. O parênquima mais interno apresenta células mais longas horizontalmente, que se entremeiam entre o sistema vascular, os monostelos. Cada monostelo é formado por um feixe colateral, com xilema e floema evidentes, e este feixe é envolvido por um periciclo fibroso, cujas fibras são vivas na maturidade. O sistema vascular é bastante denso e abundante. As células do endocarpo distribuem-se em ao menos oito camadas que envolvem a semente, constituída pelo endosperma (Figura 15). Não foi observada a presença de tegumento nesta semente. Entre as células do endosperma há camadas celulares muito semelhantes às do endocarpo, tanto na forma como na coloração (Figura 22), o que permite deduzir que seriam prolongamentos do endocarpo na forma de traços radiais que adentram o endosperma. O endosperma é duro, branco, volumoso, constituído por esclereídes, que permanecem vivas, já que farão a mobilização das reservas para o embrião durante a germinação. Nota-se nelas um protoplasto corável tanto por tionina, como também por azul de Astra/safranina (Figura 23). As paredes são pouco coráveis, espessas e com vários canais de pontuação (Figura 15).

Nos cortes histológicos não corados (Figura 16-21), nota-se que há certa resistência das antocianinas que se acumulam no vacúolo de células subepidérmicas (4 a 7 camadas). Uma cor vermelho acastanhada pode ser notada (Figura 16). As esclereídes (Figura 17) mostram-se totalmente brancas e o protoplasto é pouco visível. As células do parênquima de reserva (Figura 18) apresentam pequena quantidade de fenóis, evidenciado pela cor acastanhada. Nos monostelos (Figura 19), também se nota acúmulo de fenóis no protoplasto das fibras, mas no restante não há coloração. As células do endocarpo (Figura 20) são as que mais acumulam substâncias fenólicas, evidenciada pela coloração castanha. E, finalmente, as

células do endosperma (Figura 21) nada apresentam neste sentido, embora o protoplasto possa parecer ligeiramente escuro.

O teste com Lugol indicou que nos frutos de açaí não há qualquer acúmulo de amido, nem no pericarpo, nem na semente. As colorações com Sudan B (Figura 24) e tionina (Figura 25) indicaram que no parênquima de reserva há uma maior quantidade de oleossomos. Poucos foram notados fora desta região. O teste com azul negro de anilina indicou uma coloração mais forte no parênquima de reserva (Figuras 26, 27 e 28). Nas esclereídes abaixo do parênquima fenólico houve também uma ligeira coloração do protoplasto. A coloração mais intensa, contudo, foi nos protoplastos das esclereídes da semente (Figura 29). A coloração com PAS não resultou em dados conclusivos. As paredes das esclereídes da semente permaneceram pouco coradas em todas as colorações que foram usadas.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Há diversos modos de se classificar os frutos (FAHN, 1990). Com relação ao ovário, podem ser classificados em: frutos simples, quando se desenvolvem a partir do ovário de uma flor; frutos agregados, quando resultam da concrescência de vários ovários de uma flor com gineceu apocárpico; múltiplos, quando resultam da concrescência de vários ovários de flores distintas e uma mesma inflorescência. Quanto à estrutura e comportamento do fruto por ocasião do processo de amadurecimento, reconhecem-se dois grupos principais: deiscentes, que se abrem espontaneamente quando as sementes atingem a maturidade, e indeiscentes quando permanecem fechados mesmo quando as sementes já estão maduras. A liberação destas só ocorrerá quando o pericarpo for decomposto ou aberto pela ação de agentes dispersores (zoocoria).

Estruturalmente, o fruto completo é chamado pericarpo, que por sua vez é formado por três partes, derivadas dos tecidos do ovário. A parte externa é chamada epicarpo, derivada da epiderme externa e das células adjacentes do ovário. O mesocarpo constitui a maior parte intermediária entre epicarpo e endocarpo, sendo derivado do parênquima do ovário. O endocarpo é derivado da epiderme interna que reveste os lóculos do ovário e das células adjacentes a ela. Entre os frutos indeiscentes, há um subgrupo, os frutos carnosos, em que uma parte do fruto, geralmente o mesocarpo, acumula substâncias nutritivas nos tecidos parenquimáticos. Os frutos carnosos do tipo baga apresentam um endocarpo membranoso, envolvendo uma (ex: abacate) ou mais sementes (uva, tomate, etc.). Os frutos carnosos do tipo drupa apresentam um endocarpo formado por esclereídes, resultando num caroço duro, que envolve geralmente uma semente. Exemplos desses frutos: pêssego, azeitona, cereja, coco da baía, manga, etc.

O fruto do tipo drupa é comum na família Arecaceae, como é o caso do coco da baía. No caso do açaizeiro, há uma discordância entre os autores quanto ao tipo do fruto, sendo que alguns o qualificaram como baga (PAULA, 1975) e outros como drupa (MENEZES NETO, 2004). Essa discordância se explica pelo fato de que a semente do açaizeiro é ampla, ocupando toda a parte central do fruto e apresenta o endosperma pétreo. Isso pode ter confundido alguns autores, fazendo-os acreditar que se tratasse de uma drupa, pois tal semente lembra o caroço do coco da baía. Contudo, os estudos anatômicos mostram claramente que se trata de uma baga.

As palmeiras em geral possuem inflorescências racemosas, constituídas por flores pequenas.

O eixo principal da inflorescência é a raque, formada por ráquulas que portam as flores. Estas são envolvidas por brácteas, que tem como função a proteção e podem persistir até o desenvolvimento dos frutos (SODRÉ, 2005). Estas características são visualizadas em *E. oleracea*. Rogez (2000) observou que no açaizeiro as flores nas cavidades das ráquulas, duas flores estaminadas são entremeadas por uma flor carpelada, mas não apresenta imagens. De acordo com Nogueira et al. (2005) e Rogez (2000), a floração de *E. oleracea* ocorre o ano todo. Jardim e Anderson (1987) citam os meses de fevereiro a abril, enquanto Lorenzi (1998) afirma a ocorrência da floração no período de setembro a janeiro. Após a polinização e consequente fecundação, o ovário se desenvolve através de atividades meristemáticas, passando por alterações estruturais (APPEZZATO-DA-GLÓRIA; CARMELLO-GUERREIRO, 2006) que foram constatadas no desenvolvimento dos frutos de açaí: crescimento, alongamento, espessamento de células e concentração de substâncias até sua maturação.

Quando os frutos alcançam seu período de maturação, Rogez (2000) cita sua coloração violácea púrpura, e Paula (1975) afirma que os frutos apresentam cor violeta, quase negra. O período de frutificação pode variar em diversas regiões. Jardim e Anderson (1987) mencionam sua ocorrência entre os meses de agosto a dezembro, e Paula (1975) afirma que a colheita pode ser feita todo o ano, principalmente em maio e junho. Como o açaizeiro frutifica em períodos distintos devido às condições climáticas de cada região, podendo assim produzir frutos durante todo o ano, Rogez (2000) sugere descartar o conceito “safra”. Ao longo do período de frutificação, verificou-se o gradativo aumento da concentração de antocianinas, que estão no interior dos vacúolos das células do parênquima mais externo. São substâncias do grupo dos flavonoides, cuja coloração natural é vermelho azulado. Presentes nos vegetais e responsáveis pelas colorações características (STRINGHETA; BOBBIO, 2000), as antocianinas do fruto do açaizeiro foram quantificadas e identificadas por Bobbio et al. (2000). Gallori et al. (2004) e Schauss et al. (2006) constataram a predominância de duas importantes antocianinas, a cianidina-3-glucosídeo e cianidina-3-rutinosídeo. Abaixo da camada de esclerênquima, as células do parênquima de reserva armazenam lipídios, fonte do óleo de açaí, que também reagiu positivamente para o azul negro de anilina, cuja coloração indica a presença de proteínas. Paula (1975) indicou que no pericarpo estão presentes glóbulos lipídicos, mas não citou sua localização. Bovi e Cardoso (1975a) afirmam que nos frutos de *E. edulis* está presente uma polpa oleaginosa que envolve o endocarpo e interfere negativamente na germinação das sementes. Sobre *E. oleracea* há estudos relacionados à extração de óleo do mesocarpo, citando a presença de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, qualificando-o como óleo comestível (NASCIMENTO et al., 2008). Lubrano e Robin (1997) analisaram seis espécies de palmeiras, dentre elas *E. oleracea*, constatando a presença de esteróis, sisteróis e a predominância de tocoferóis.

No parênquima interno concentram-se os monostelos formando um sistema vascular denso. Há autores que chamam esses monostelos de fibras, em referência ao sentido comercial deste termo. É o caso de Bovi e Cardoso (1975a) que citam a presença de fibras que envolvem o endocarpo de *E. edulis* e Aguiar e Mendonça (2003) que, após a remoção das partes externas do mesocarpo de *E. precatoria*, verificaram um acúmulo de fibras. Martins et al. (2008) e Costa (2004) fizeram estudos para a obtenção de compósitos através da adição das fibras de *E. oleracea*. De acordo com Martins et al. (2008), as fibras contêm 33% de lignina, 37% de hemicelulose e 33% de celulose, apresentando propriedades

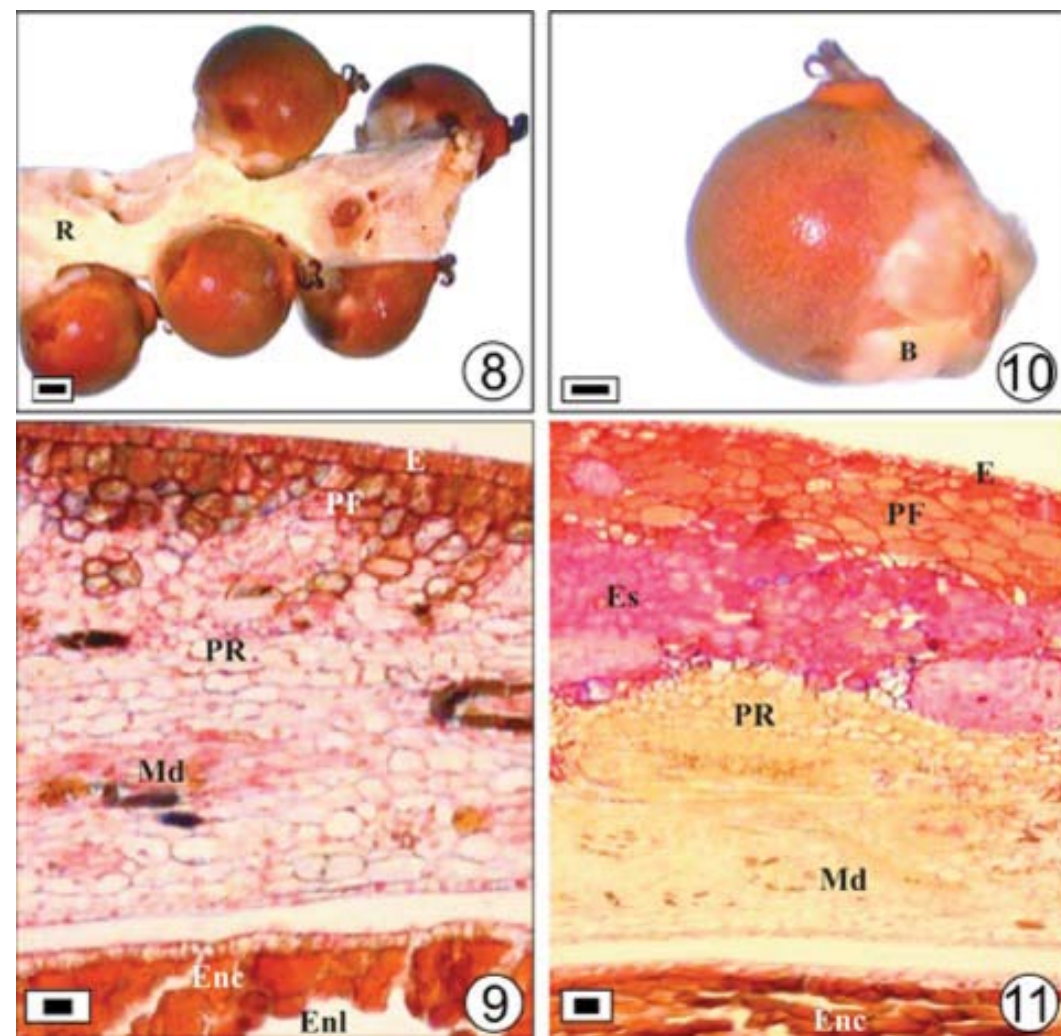
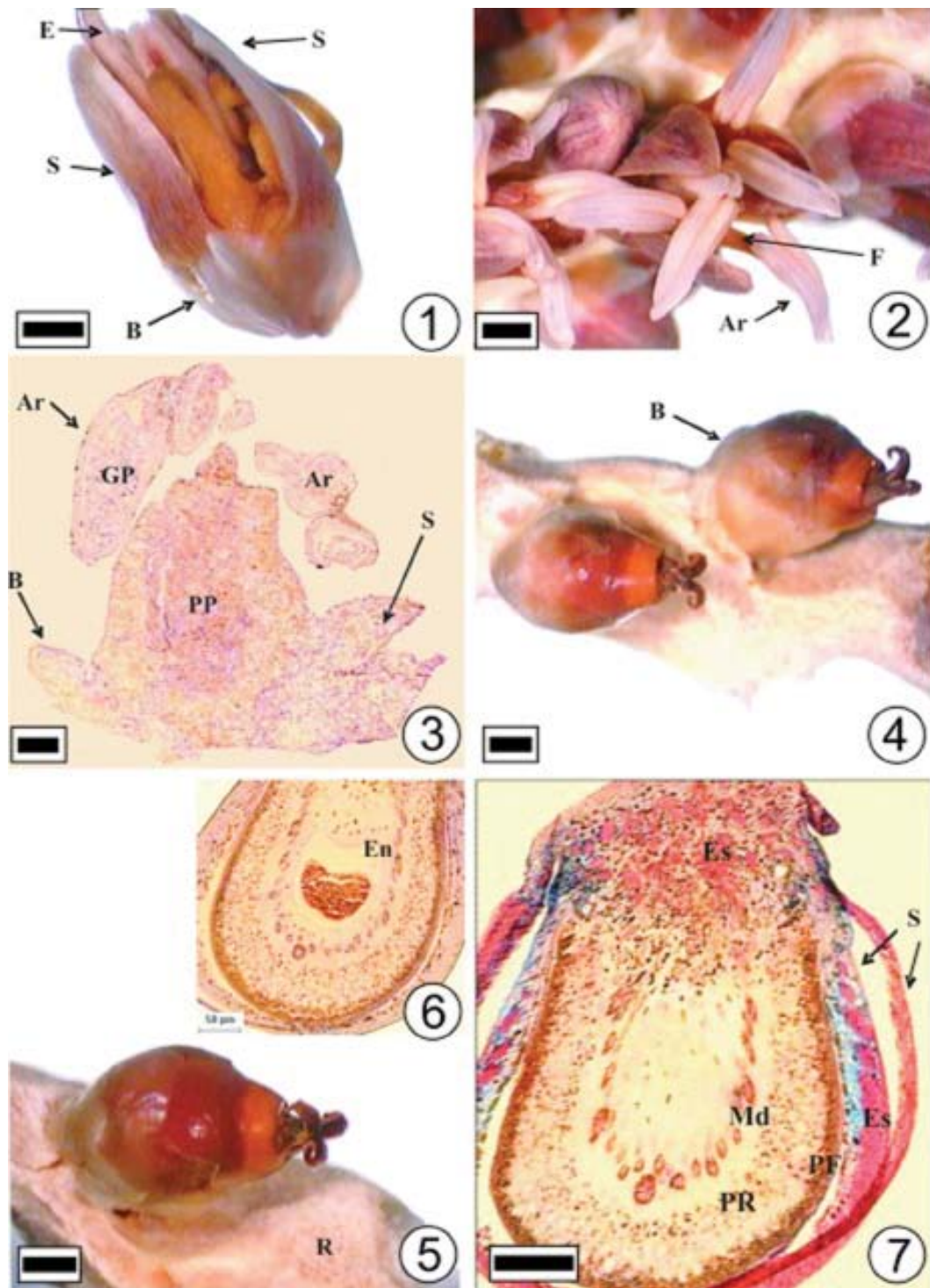
mecânicas comparáveis a outras fibras utilizadas industrialmente.

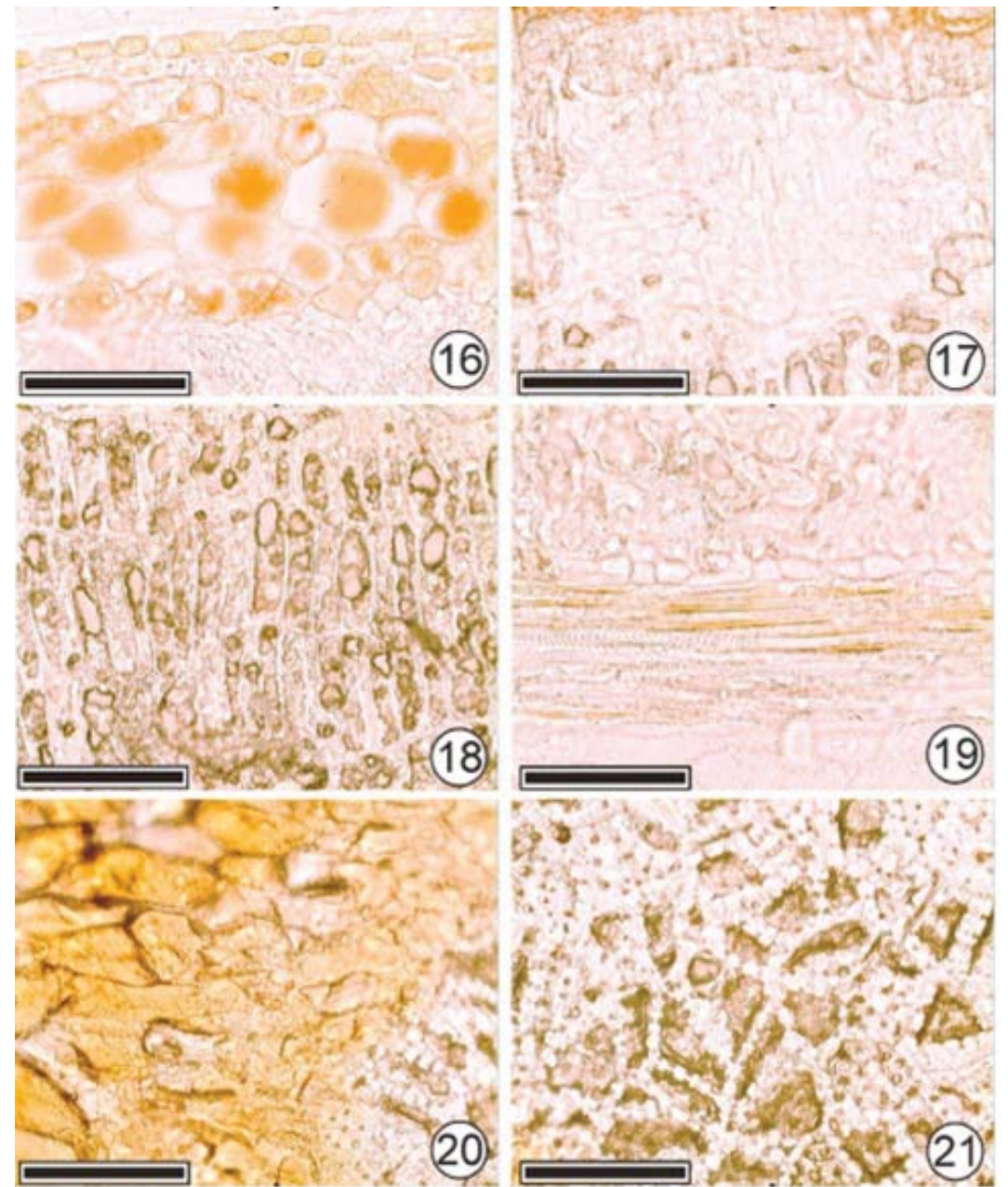
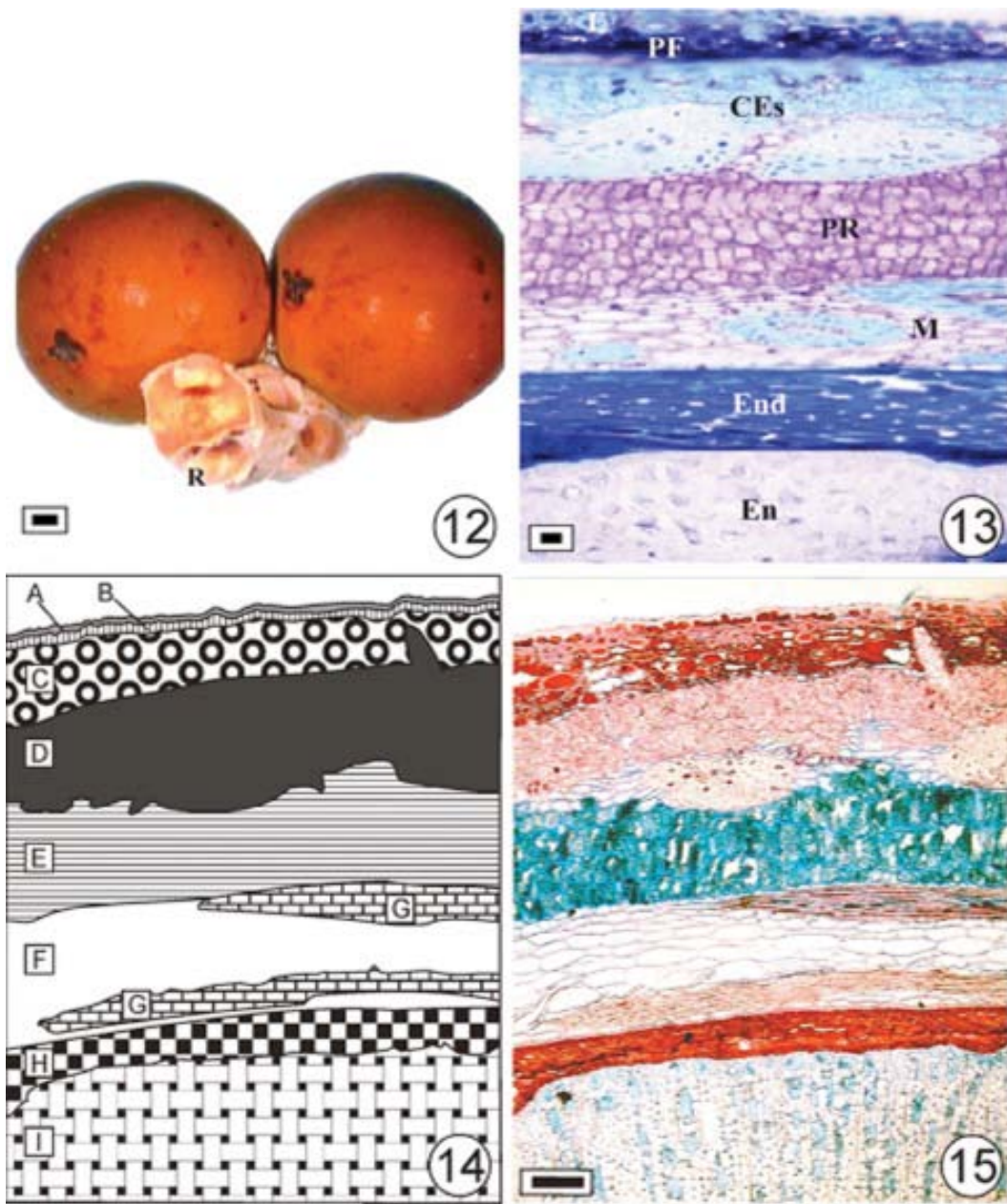
O endocarpo revestido pelas fibras envolve uma semente. Gouvêa (2007) analisou o endosperma de *E. oleracea* e afirma que seu aspecto ruminado é consequência do crescimento de dobras da testa da semente, originando as projeções que adentram pelo endosperma e sugere que tais projeções possam armazenar tanino. Assim como Paula (1975), que afirma que tais projeções são emitidas pelo tegumento. Em *E. precatoria*, Aguiar e Mendonça (2003) afirmam que o tegumento é formado por três estratos, sendo que os estratos externo e interno são constituídos por tanino, que não emite projeções no endosperma, sendo homogêneo. Panza et al. (2004) também nada citam sobre a característica de endosperma ruminado nas sementes de *E. edulis*. Nas nossas observações, entretanto, não encontramos uma distinção entre o endocarpo e tegumento.

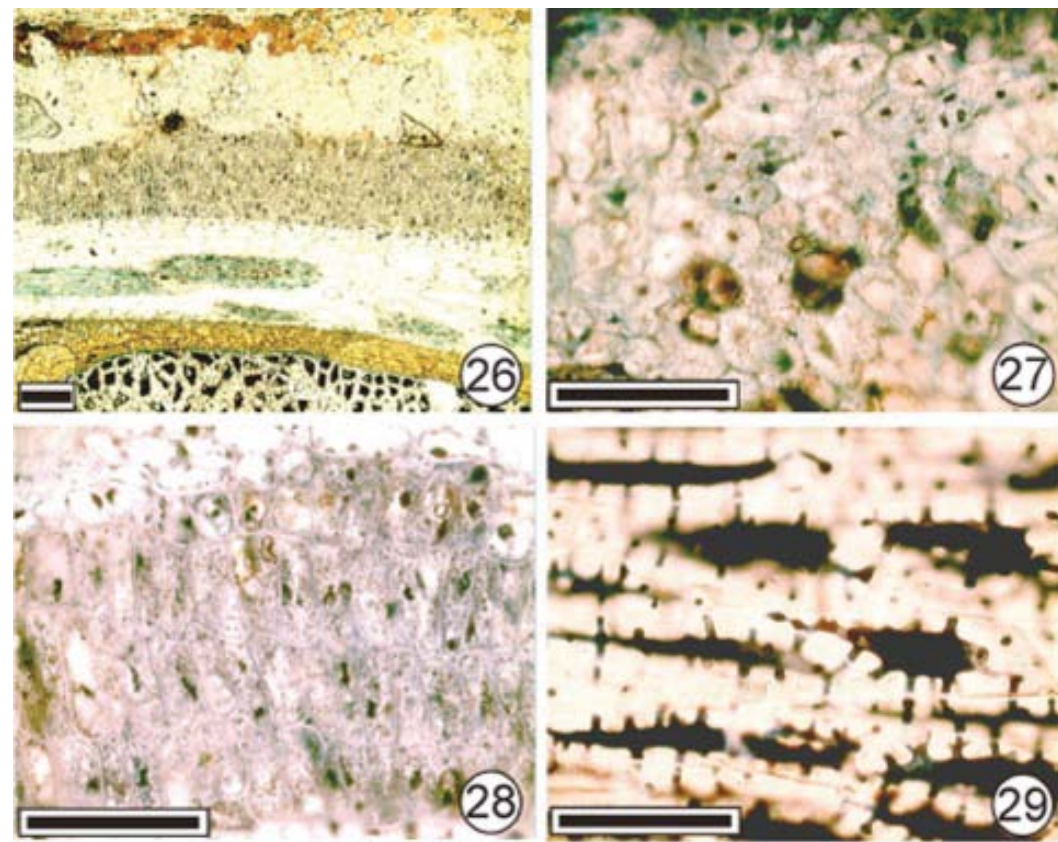
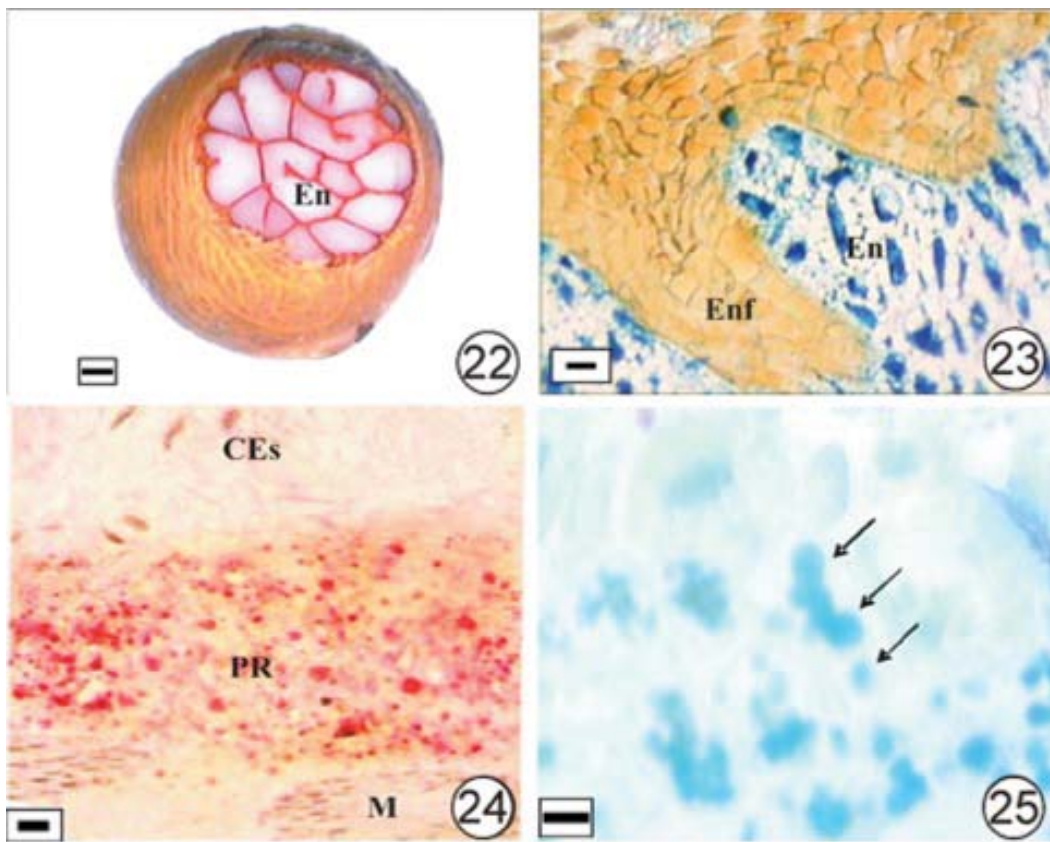
Aguiar e Mendonça (2003) indicaram que o endosperma de *E. precatoria* é volumoso, sólido, branco prateado e as células com paredes espessas possuem canais de pontoação. Panza et al. (2004) também disseram que o endosperma de *E. edulis* apresenta paredes espessas e pontoações, constituídas por células vivas. Foi constatado que tais células armazenam carboidratos, lipídios e proteínas. Para Paula (1975), o fruto adulto de *E. oleracea* possui endosperma com células de paredes espessas ricas em celulose e hemicelulose, sendo que na fase adulta as substâncias armazenadas são na maioria lipídicas e hemicelulósicas. Nos nossos testes com Sudan B, não foi observada a presença de oleossomos nas células do endosperma. Os testes com reagente de Lugol também não indicaram a presença de amido. É evidente, portanto, que essas células armazenam os carboidratos na parede celular. Marcos Buckridge (comunicação pessoal, 2012), sugere a presença de mananas.

As paredes das células do endosperma não se coraram com os corantes ou reagentes que testamos. A elucidação da composição precisa dessas paredes depende de análises mais amplas. Buckeridge et al. (2000) indicam que os polissacarídeos de reserva que se acumulam em paredes celulares seriam basicamente: celulose, calose, glucanos de cadeia mista, xiloglucano, galactomanano, glucoronoarabinosilanos e ramnogalacturonano.

O endosperma está envolvido na nutrição do embrião, sendo consumido por este durante seu desenvolvimento, ou acumulando reservas e absorvendo material nutritivo de outras regiões do óvulo (APPEZZATO-DA-GLÓRIA; CARMELLO-GUERREIRO, 2006). Segundo Gouvêa (2007), o embrião de *E. oleracea* é pequeno, cônico, basal e axial-linear. Aguiar e Mendonça (2003) citam características semelhantes ao embrião de *E. precatoria*, como pequeno, cônico e não dividido, com cerca de 2 a 4 mm. O embrião de *E. edulis* também é muito reduzido e ocupa uma pequena região de todo o conteúdo endospermático. Bovi e Cardoso (1975b) sugeriram que poderia haver uma maior superficialidade do embrião de *E. oleracea* em relação ao embrião de *E. edulis*, por apresentar uma menor taxa de germinação.







LEGENDAS DAS FIGURAS

Figuras 1-7. Euterpe oleracea: Flor e fruto. 1-3. Flor estaminada. Flores em processo de abertura; Sépalas (S), brácteas (B), estames (E), antera (Ar), grãos de pólen (GP), parênquima de preenchimento (PP). 4-7. Fruto em estágio inicial de desenvolvimento. 4-5. Ráquila (R). 6. Detalhe do endosperma (En). 7. parênquima fenólico (PF), parênquima de reserva (PR), região dos monostelos em desenvolvimento (Md), esclereídes (Es). Barras = 1mm (1, 2, 4, 5); 50 µm (3, 6, 7).

Figuras 8-11. Euterpe oleracea: Estádios mais avançados dos frutos. 8. Ráquila (R). 9-11. Brácteas (B), epiderme (E), parênquima fenólico (PF), parênquima de reserva (PR), monostelos em diferenciação (Md), endosperma celularizado (Enc), endosperma com núcleos livres (Enl), esclereídes (Es). Barras = 1 mm (8, 10); 10 µm (9, 11).

Figuras 12-15. Euterpe oleracea: Fruto adulto. 12. Ráquila (R) com dois frutos. 13. Material corado com tionina. Pode-se notar a estratificação definida dos tecidos: epiderme (E), parênquima fenólico (PF) com a presença das antocianinas, camada de esclerênquima (CEs), parênquima de reserva (PR), monostelos (M), endocarpo (End), endosperma (En). 14. Esquema da distribuição dos tecidos: A: cutícula, B: epiderme, C: parênquima fenólico, D: esclerênquima com esclereídes, E: parênquima de reserva, F: parênquima vascularizado com os monostelos (G), H: endocarpo; I: endosperma da semente. 15. Corte histológico, corado com fucsina e azul de Astra, no qual foi baseado o esquema. Barras = 1mm (12); 100 µm (13 e 15).

Figuras 16-21. Cortes histológicos das regiões delimitadas no mesocarpo, endocarpo e endosperma de E. oleraceae sem tratamentos de coloração. Figura 16, região do parênquima fenólico, onde se acumulam as antocianinas. Figura 17, região do esclerênquima. Figura 18, região do parênquima de reserva. Figura 19, monostelo. Figura 20, endocarpo. Figura 21, endosperma. Barras = 100 µm.

Figuras 22-25. Euterpe oleracea: fruto maduro e testes para lipídios e proteínas. Figura 22, fruto maduro, mostrando a região do endosperma com o aspecto ruginoso e as fibras (monostelos) envolvendo o endocarpo. Figura 23, região do endosperma (En) e o endocarpo com fenóis (Enf). Figura 24, parênquima de reserva com os oleossomos corados pelo sudan B. Figura 25, parênquima de reserva, com os oleossomos corados pela tionina.

Figuras 26-29. Mesocarpo e endosperma corados pelo azul negro de anilina. Figura 26, aspecto geral do mesocarpo, endocarpo e endosperma. Figura 27, detalhe das esclereídes cujo protoplasto é ligeiramente corado. Figura 28, parênquima de reserva, com corpos corados pelo azul negro de anilina. Figura 29, detalhe de células do endosperma, cujo protoplasto é fortemente corado. Barras = 100 µm.

Referências

- AGUIAR, M.; MENDONÇA, M. S. de. Aspectos morfo-anatômicos do embrião de Euterpe precatoria Mart. durante o processo germinativo. **Revista Acta Botanica Brasilica**, Porto Alegre, v. 16, n. 3, p. 241-249, 2002.
- AGUIAR, M.; MENDONÇA, M. S. de. Morfo-anatomia da semente de Euterpe precatoria Mart. (Palmae). **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, DF, v. 25, n. 1, p. 37-42, 2003.
- APPEZZATO-DA-GLÓRIA, B.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. **Anatomia vegetal**. Viçosa: Ed. UFV, 2006. 438 p.
- BERLYN, G. P.; MIKSCHE, J. P. **Botanical microtechnique and cytochemistry**. Ames: The Iowa State University Press, 1976. 326 p.
- BOBBIO, F. O.; DRUZIAN, J. I.; ABRÃO, P. A.; BOBBIO, P. A.; FADELLI, S. Identificação e quantificação das antocianinas do fruto do açaizeiro (Euterpe oleracea) Mart. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, p. 388-390, 2000.
- BOVI, M. L. A.; CARDOSO, M. Germinação de sementes de palmito (Euterpe edulis Mart.). **Bragantia**, Campinas, v. 34, p. 29-34, 1975.
- BOVI, M. L. A.; CARDOSO, M. Germinação de sementes de açaizeiro. **Bragantia**. Campinas, v. 35, p. 91-96, 1975.
- BRUNDRETT, M. C.; KENDRICK, B.; PETERSON, C. A. Efficient lipid staining in plant material with Sudan Red 7B or Fluoral Yellow 088 in polyethylene glycol-glycerol. **Biotechnic & Histochemistry**, Baltimore, v. 66, p. 111-116, 1991.
- BUCKERIDGE, M. S.; TINÉ, M. A. S.; SANTOS, H. P.; LIMA, D. U. Polissacarídeos de reserva de parede celular em sementes: estrutura, metabolismo e aspectos ecológicos. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 12, p. 137-162, 2000.
- COÏSSON, J. D.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M. Euterpe oleracea juice as a functional pigment for yogurt. **Food Research International**, Barking, v. 38, p. 893-897, 2005.
- CÓRDOVA-FRAGA, T.; ARAUJO, D. B. de.; SANCHEZ, T. A.; ELIAS JUNIOR, J.; CARNEIRO, A. A. O.; BRANDT-OLIVEIRA, R.; SOSA, M.; BAFFA, O. Euterpe oleracea (Açaí) as an alternative oral contrast agent in MRI of the gastrointestinal system: preliminary results. **Magnetic Resonance Imaging**, [S. l.], v. 22, p. 389-393, 2004.
- COSTA, C. D. P. **Polímeros recicláveis para fabricação de compósitos com fibras naturais**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2004.
- DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β-caroteno/ácido linoléico e método de sequestro de radicais DPPH.1. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, 2006.

- FAHN, A. **Plant Anatomy**. 4th ed. Oxford: Pergamon Press, 1990. 600 p.
- FRANKE, I. L.; BERGO, C. L.; AMARAL, E. F.; ARAÚJO, E. A. **Aptidão natural para o cultivo de açaí (Euterpe oleracea Mart. e Euterpe precatoria Mart.) no estado do Acre**. Rio Branco: Embrapa Acre, 2001. 5 p. (Embrapa Acre. Comunicado Técnico, 142).
- GALLORI, S.; BILIA, A. R.; BERGONZI, M. C.; BARBOSA, W. L. R.; VINCIERI, F. F. Polyphenolic Constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí Palm). **Chromatographia**, New York, v. 59, p. 739-743, 2004.
- GOUVÊA, D. D. S. **Caracterização anatômica e ultraestrutural de sementes de Euterpe oleracea Mart.** 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Rural da Amazônia, Belém, PA, 2007.
- JARDIM, M. A. G.; ANDERSON, A. B. Manejo de populações nativas de açaizeiro no estuário amazônico: resultados preliminares. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, v. 15, p. 1-18, 1987.
- JEWELL, F. F. Softening slash pine tissues for serial sectioning. **Stain Technology**, [S. l.], v. 33, p. 191-192, 1958.
- JOHANSEN, D. A. **Plant Microtechnique**. New York: McGraw-Hill Book Co. Inc., 1940. 523 p.
- JOLY, A. B. **Introdução à taxonomia vegetal**. São Paulo: Nacional, 1998.
- KRAUS, J. E.; ARDUIN, M. **Manual básico de métodos em morfologia vegetal**. Seropédica: Ed. Universidade Rural, 1997. 200 p.
- LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum, 1998.
- LUBRANO, C.; ROBIN, J. R. Étude des composés majeurs d'huiles de pulpe de fruits de six espèces de palmiers de Guyane. **Acta Botanica Gallica**, Chatenay, v. 144, p. 497-499, 1997.
- MARTINS, C. C.; BOVI, M. L. A.; MORI, E. S.; NAKAGAWA, J. Isoenzimas na diferenciação de sementes de três espécies do gênero *Euterpe*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, p. 51-57, 2007.
- MARTINS, M. A.; PESSOA, J. D. C.; GONÇALVES, P. S.; SOUZA, F. I.; MATTOSO, L. H. C. Thermal and mechanical properties of the açaí fiber/natural rubber composites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, p. 6531-6538, 2008.
- MELO, C. F. M.; WISNIEWSKI, A.; ALVES, S. M. **Possibilidades papeleiras do açaizeiro**. Belém, PA: IPEAN, 1974. p. 1-34. (IPEAN. Boletim Técnico do IPEAN, 63).
- MENEZES, E. M. S.; TORRES, A. T.; SABAA-SRUR, A. U. Valor nutricional da polpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) liofilizada. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 38, n. 2, p. 311-316, 2008.
- MENEZES NETO, M. A. **Caracterização anatômica e degradação de reservas em sementes e plântulas de açaizeiro (Euterpe oleracea Mart.) durante a anaerobiose**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.
- MONTENEGRO, G. (Ed.). **Manual de técnicas de estudio estructural y ultraestructural en vegetales**. Santiago: Pontificia Universidad Católica de Chile, 1985. 90 p.
- NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 30, p. 498-502, 2008.
- NOGUEIRA, O. L.; FIGUEIRÊDO, F. J. C.; MÜLLER, A. A. (Ed.). **Açaí**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2005. 137 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Sistemas de produção, 4).
- PANZA, V.; LÁINEZ, V.; MALDONADO, S. Seed structure and histochemistry in the palm *Euterpe edulis*. **Botanical Journal of the Linnean Society**, London, v. 145, p. 445-453, 2004.
- PAULA, J. E. Anatomia de *Euterpe oleracea* Mart. (Palmae da Amazônia). **Acta Amazônica**, Manaus, v. 5, n. 3, p. 265-278, 1975.
- REIS, B. de O.; SILVA, I. T. da; SILVA, I. M. O. da; ROCHA, B. R. P. da. **Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí**. 2002. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0080.pdf>> Acesso em: 02 fev. 2009.
- ROCHA, A. P. M.; CARVALHO, L. C. R. M.; SOUSA, M. A. V.; MADEIRA, S. V. F.; SOUSA, P. J. C.; TANO, T.; SCHINI-KERTH, V. B.; RESENDE, A. C.; SOARES de MOURA, R. Endothelium-dependent vasodilator effect of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) extracts in mesenteric vascular bed of the rat. **Vascular Pharmacology**, New York, v. 46, p. 97-104, 2007.
- ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.
- SCHAUSS, A. G.; WU, X.; PRIOR, R. L.; OU, B.; PATEL, D.; HUANG, D.; KABABICK, J. P. Phytochemical and nutrient composition of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 8598-8603, 2006.
- SODRÉ, J. B. **Morfologia das palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico**. Lavras, MG: Programa de especialização em plantas ornamentais e paisagismo, UFLA, 2005.
- STRINGHETA, P. C.; BOBBIO, P. A. Copigmentação de antocianinas. **Biotecnologia Ciência e desenvolvimento**, Brasília, DF, v. 14, p. 34-37, 2000.

4. TECNOLOGIA NIRS PARA ANÁLISE DOS FRUTOS DE AÇAIZEIRO E JUÇARA

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

José Dalton Cruz Pessoa

Valquiria Garcia Lopes

Kássio Michell Gomes de Lima

INTRODUÇÃO

A crescente conscientização do conceito de qualidade, particularmente no setor de alimentação e saúde, tem impulsionado fortemente as atividades de pesquisa focalizando a geração de definições de qualidade, a preservação da mesma durante a comercialização e, também, à possibilidade de integração de parâmetros de avaliação de qualidade aos processos de produção (BUTZ et al., 2005).

Os métodos de referência, na etapa de pós-colheita dos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara, para análise de parâmetros físico-químicos, tais como, teor de sólidos solúveis, acidez titulável, potencial hidrogeniônico, teor de açúcares totais e pigmentos (antocianinas e clorofila), são geralmente de natureza destrutiva, laboriosos, necessitam de longos períodos de análise, produzem diversos resíduos químicos e algumas vezes envolvem procedimentos muito especializados (MORGANO et al., 2005), muito embora, deve-se salientar que os métodos de referência são aceitos pelos principais órgãos reguladores, devido à exatidão e precisão de suas determinações. Porém, novas alternativas analíticas para análise de frutos são necessárias para, entre outros, diagnosticarem atributos físico-químicos de forma a garantir estatisticamente as mesmas figuras de mérito calculadas pelos métodos de referência, como a exatidão e precisão de resultados.

Entre novas alternativas analíticas, podemos destacar a espectroscopia de infravermelho próximo, ou “Near Infrared Spectroscopy” (NIR), juntamente com as ferramentas quimiométricas de análise. Nicolai e colaboradores (NICOLAÏ et al., 2007) revisaram a utilização da união de técnicas para predições rápidas de alguns parâmetros nutricionalmente relevantes em diversos frutos. Na mesma linha de trabalho, tais técnicas foram aplicadas na determinação da composição química de forragens (ALOMAR et al., 1999; FONTANELI et al., 2004), de café, de cana-de-açúcar (VALDERRAMA et al., 2007), no controle de qualidade de medicamentos (SIMON DE SOUZA; FERRÃO, 2006). Em muitos países, em particular na Itália, a espectroscopia NIR é bastante utilizada para a seleção de frutos íntegros, principalmente com base no conteúdo de sólidos solúveis (AGATI; CEROVIC, 2005; WALSH, 2005).

A ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A radiação na região do infravermelho próximo (NIR) foi descoberta por Sir Frederick William Herschel, em 1800. Herschel estava fazendo um experimento para descobrir qual é a contribuição individual das cores provenientes da decomposição da luz branca no aumento da temperatura. Ao contrário do senso comum, ele continuou observando o que acontecia com a temperatura colocando o termômetro além do espectro visível. Surpreendentemente, verificou que a temperatura aumentava. Herschel utilizava em seus experimentos termômetros de bulbo preto e prismas de vidro, que são transparentes à radiação NIR de menor comprimento de onda, e publicou suas descobertas se referenciando a região dos raios caloríficos (HERSHEL, 1800a; HERSHEY, 1800b). Esta região foi denominada mais tarde de infravermelho, usando o prefixo grego infra que significa abaixo.

Embora Herschel tenha descoberto a radiação no infravermelho próximo em 1800, muitos espectroscopistas da primeira metade do século XX ignoravam esta região para algum interesse analítico. As aplicações mais recentes da espectroscopia NIR foram relatadas por volta dos anos de 1950 e tornaram-se ainda mais evidentes quando o grupo dirigido por Karl Norris, em 1970, aplicou-a na área da agricultura. O desenvolvimento da instrumentação, da eletrônica, dos componentes ópticos e o advento dos computadores capazes de processamento e armazenamento de dados foram fatores que facilitaram a expansão desta técnica em diversas áreas (BLANCO; VILLAROYA, 2002).

A literatura reflete as mudanças no potencial da espectroscopia NIR. Desse modo, Wetzel, em 1923, afirmou “O adormecido entre as técnicas espectroscópicas”, relatando seu elevado potencial, mas com pouca utilização (WETZEL, 1983). McClure, em 1994, publicou um artigo intitulado “O gigante retorna com força”, devido ao alto número de aplicações em diferentes campos (McCLURE, 1994).

A espectroscopia NIR tem sido uma importante ferramenta analítica que pode ser aplicada em muitas áreas, tais como a agricultura (CONFALONIERI et al., 2001), indústria alimentícia (BARTHUS; POPPI, 2001), farmacêutica (SCAFI; PASQUINI, 2001), petrolífera (TIPPARAT et al., 2001) entre outras. Embora a complexidade do espectro NIR não possa contribuir tanto para a elucidação estrutural, como acontece com o infravermelho médio, a espectroscopia NIR apresenta uma série de vantagens, altamente atraentes, dos quais é possível destacar:

- a possibilidade de ensaio sem preparação de amostra;
- a rapidez para a obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
- o fato de ser um método não-destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios;
- o fato de ser uma técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm);
- a quase universalidade das aplicações, considerando que pode ser aplicada a qualquer molécula que possua ligações C-H, N-H, S-H ou O-H;
- a possibilidade de determinações simultâneas empregando ferramentas de calibração multivariada;
- a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha (analisadores de processo);

Como toda técnica analítica, a espectroscopia NIR apresenta limitações nas suas aplicações, tais como:

- a técnica não é muito sensível;
- as medidas no NIR são pouco seletivas; então, é necessário o uso de técnicas quimiométricas para extrair a informação relevante;
- a água apresenta bandas de absorção de sobretom e combinação O-H, que são bastante intensas, cobrindo quase toda a região do NIR. Essas bandas são mais intensas que as bandas de absorção C-H dos compostos orgânicos, prejudicando a determinação direta dessas espécies em água.

PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA NIR

A radiação NIR absorvida por uma molécula faz seus átomos vibrarem com maior amplitude, de maneira similar a um oscilador diatômico. O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a presença de ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por reflectância difusa especular, espalhamento interno e completa absorção.

O conceito básico da espectroscopia vibracional se baseia no comportamento de uma molécula diatômica semelhante a um oscilador harmônico. Para um oscilador harmônico ideal, a energia potencial E seria descrita por uma equação quadrática simples:

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1)$$

Onde k é a constante de força da ligação, r é a distância internuclear, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e $x = (r - r_e)$ é a coordenada de deslocamento. Na Figura 1 pode ser observada a forma como a energia potencial de um oscilador harmônico varia com a amplitude da vibração.

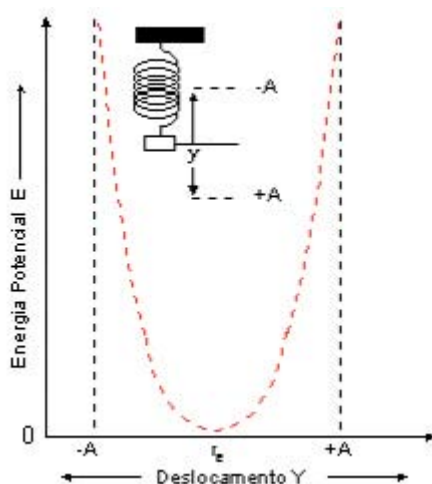


Figura 1. Função de Potenciais Harmônicos para um oscilador diatômico. A é a amplitude máxima do oscilador.

A energia potencial assume a forma de uma parábola e tem um comportamento simétrico em torno da distância internuclear de equilíbrio, r_e . A frequência de vibração de um oscilador harmônico depende da força da ligação e das massas dos átomos que estão ligados. A energia total da ligação é proporcional à frequência de vibração. O modelo de um simples oscilador harmônico é baseado na Lei de Hooke, onde a frequência vibracional (ν) é definida como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

onde μ é a massa reduzida ($\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$).

O tratamento da mecânica quântica sobre o modelo simples do oscilador harmônico mostra que o nível de energia vibracional entre dois átomos de uma molécula é quantizado. Estes níveis de energia são dados por:

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência vibracional clássica e v é o número quântico vibracional.

A absorção (ou emissão) de radiação NIR por um sistema é devida à variação periódica do seu momento dipolo elétrico (μ), sendo a frequência da radiação absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. O momento de dipolo pode ser expresso pela expressão:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{d\mu}{dx} \right) e^x \quad (4)$$

onde μ_0 é o vetor do momento de dipolo à distância internuclear de equilíbrio e a derivada é considerada em relação à posição de equilíbrio. A absorção no infravermelho implica

$$\left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e \neq 0 \quad \text{pelo menos para uma das componentes } \mu_x, \mu_y \text{ ou } \mu_z.$$

Quando uma molécula absorve a radiação infravermelha, alguns de seus átomos vibram de acordo com o modo de vibração. A transição só será permitida para um momento de transição de dipolo diferente de zero. Isto só ocorre se a vibração for acompanhada de uma variação no momento de dipolo, o que implica que entre as moléculas diatômicas, apenas as que são heteronucleares é que poderão exibir um espectro de transição no infravermelho. Na mecânica quântica, quando se utiliza o modelo do oscilador harmônico, há uma restrição segundo a qual o número quântico vibracional só poderá variar de uma unidade. Assim, as transições entre mais de um nível de energia são proibidas pela mecânica quântica para um oscilador harmônico. Portanto, as transições só serão permitidas se, e somente se:

$$\left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e \neq 0 \quad \text{e } \Delta v = \pm 1 \quad (5)$$

À temperatura ambiente, existem mais moléculas no nível vibracional fundamental $v = 0$, e consequentemente a transição permitida $v = 0 \rightarrow v = 1$, denominada transição fundamental ou 1º harmônico, domina o espectro de absorção do infravermelho. Se os níveis energéticos vibracionais se comportassem como previsto para um oscilador harmônico, estes seriam igualmente espaçados. Na prática, os níveis de energia quantizados não são igualmente espaçados, porque as moléculas desviam da idealidade comportando-se como um oscilador anarmônico.

Diferente do oscilador harmônico, os níveis de energia no oscilador anarmônico não são igualmente espaçados e é prevista uma energia de dissociação (os dois átomos estão a uma distância tão grande que a ligação não existe mais) que é descrita pela equação de Morse.

$$E = D_e (1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (6)$$

Onde a é uma constante molecular, D_e é a energia de dissociação, r_e é a distância interatômica

de equilíbrio e r é a distância interatômica num dado instante.

Na Figura 2 pode-se observar a forma do potencial anarmônico para um sistema diatômico.

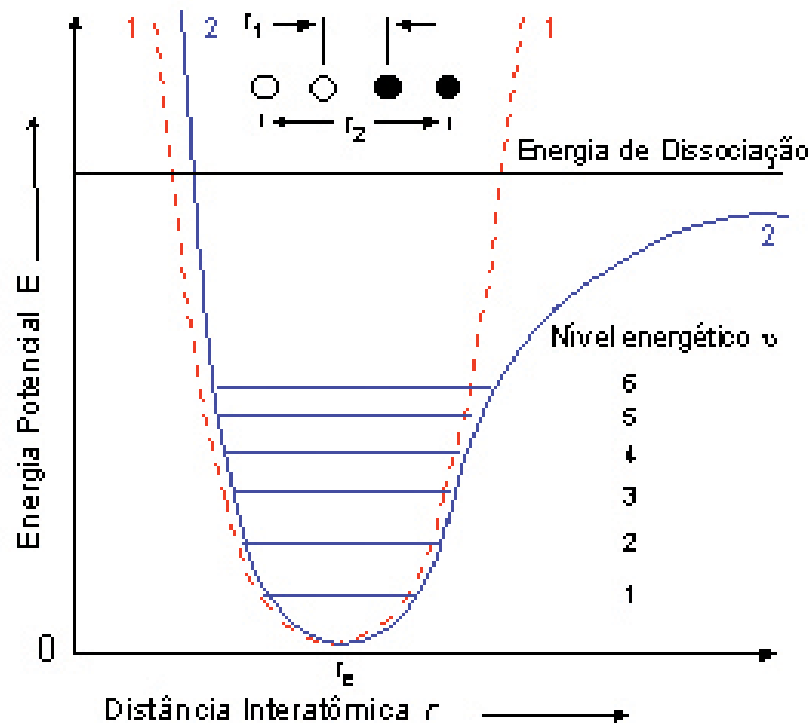


Figura 2. Função de Potenciais Harmônicos (--) e Anarmônicos (-) para um oscilador diatômico.

Evidências experimentais mostram que as moléculas se comportam como osciladores anarmônicos. Primeiro, porque as bandas de transição denominadas “Hot Bands” ou Bandas Quentes, que são as transições originárias de níveis vibracionais excitados ($v \neq 0$) $v=1 \rightarrow v=2$, $v=2 \rightarrow v=3$,...) não possuem a mesma frequência da banda fundamental. Isto se deve ao fato de que os níveis de energia vibracionais não são igualmente espaçados. As bandas de transição denominadas bandas quentes apresentam intensidade muito menor que a fundamental, pois a população dos níveis diminui com o aumento do número quântico. O aumento da temperatura provoca um aumento na quantidade de moléculas no estado vibracional excitado. Para o modelo de oscilador harmônico, as bandas quentes têm o mesmo número de onda que a transição fundamental.

A segunda evidência experimental é que as transições denominadas sobretons correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional como $v = 0 \rightarrow v = 2, 3, 4, \dots$, são permitidas (Figura 3). O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies. Em números quânticos altos, ΔE se torna menor, e a regra de seleção não é seguida rigorosamente; como resultado, transições de $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 são observadas. Tais transições são as responsáveis pelo aparecimento de linhas harmônicas (não fundamentais) em frequências duas ou três vezes a da linha fundamental; a intensidade de absorção dessas linhas harmônicas é frequentemente pequena e os picos podem não ser observados.

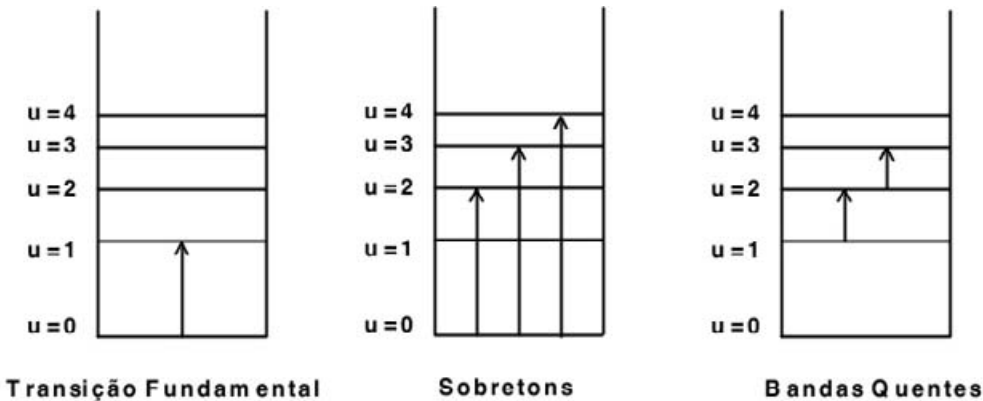


Figura 3. Transições entre níveis vibracionais.

Sendo assim, no modelo anarmônico, a energia dos níveis vibracionais pode ser calculada através da equação a seguir:

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_m h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \tag{7}$$

onde χ_m = Constante de anarmonicidade.

A constante de anarmonicidade, em geral, é maior para vibrações que envolvem átomos leves, onde a amplitude de vibração é maior e é menor para vibrações que envolvem átomos pesados. Há também a chamada anarmonicidade elétrica, que é responsável pelo surgimento, no espectro de infravermelho, de bandas de sobretons ou harmônicas (“overtones”) correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional ($\Delta v = +2, +3, \dots$).

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\mu}{dx^3}\right)_e x^3 + \dots \quad (8)$$

Para o surgimento do primeiro sobretom é suficiente se considerar apenas até o termo quadrático. Para o segundo sobretom é necessário considerar o termo cúbico. Para sobretoms de ordem superior, será necessária a consideração de derivadas de maior ordem no desenvolvimento da série.

Os espectros vibracionais são ainda mais complicados pelo fato de que duas vibrações diferentes em uma molécula podem interagir para dar picos de absorção com frequências que são aproximadamente as somas ou as diferenças das duas frequências fundamentais. Este fenômeno gera as bandas de combinação, originadas quando um fóton excita simultaneamente dois modos vibracionais. Isso quando um quantum de energia é absorvido por dois modos de vibração em vez de um.

CARACTERÍSTICAS E INSTRUMENTAÇÃO NIR

Os métodos analíticos resultantes do uso da espectroscopia NIR têm como características principais: sua rapidez (um minuto ou menos por amostra), natureza não destrutiva, não invasiva, apresentam alta penetração da radiação, são adequados para uso “in-line”, têm aplicações quase universais (qualquer molécula contendo ligações C-H, N-H, O-H ou S-H) e requerem o mínimo de preparação das amostras. Esta combinação de características, aliadas ao controle instrumental e tratamento dos dados, torna possível formular o termo tecnologia do infravermelho próximo (WILLIAMS; NORRIS, 2001).

Na espectroscopia NIR, a amostra é irradiada e, após a interação radiação/matéria, esta radiação pode ser refletida, absorvida ou transmitida. Enquanto a radiação interage com a amostra, observam-se mudanças espectrais devidas a essas interações. Como resultado, existem três modos, normalmente baseados em propriedades ópticas, de medir o produto da interação da radiação NIR com a amostra: transmitância, reflectância difusa e transfectância. A transmitância (Figura 4a) é usualmente empregada para materiais transparentes. A reflectância difusa (Figura 4b) e a transfectância (Figura 4c) são utilizadas para líquidos, sólidos ou semissólidos, dependendo das características de absorção e espalhamento das amostras. Quando a energia NIR passa por uma amostra, a energia que atravessa a amostra é medida como transmitância com respeito ao comprimento de onda. Esta não é a energia absorvida pela amostra, mas sim a diferença entre o total de energia que passa pela amostra e a energia absorvida pela amostra (Figura 4a). Quando a luz NIR é direcionada à superfície de uma amostra sólida, pode haver dois tipos de energia refletida. Uma é a reflexão especular, que não é absorvida pela amostra, apresentando somente a porção refletida pela superfície da mesma. A outra é a reflexão difusa, que é a energia que penetra a superfície da amostra e retorna após ser refletida na porção interior da mesma (Figura 4b). Uma terceira possibilidade, a radiação incidente pode gerar dois tipos de comportamentos simultaneamente, um relacionado à transmissão e outro à reflectância. Nesse caso, conforme mostrado na Figura 4c, esse modo se denomina como transfectância.

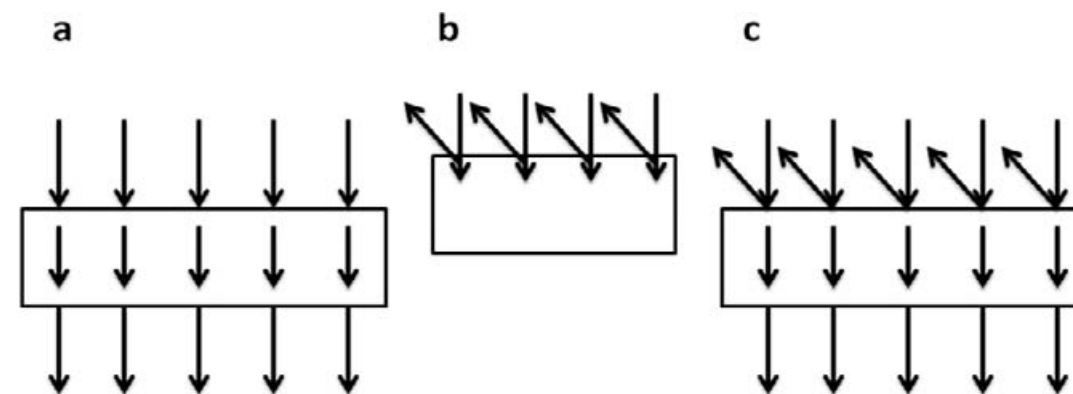


Figura 4. Transmitância (a), reflectância difusa (b) e transfectância (c).

A maioria dos instrumentos que operam na região do NIR consiste de uma fonte de luz (usualmente lâmpadas de halogênio tungstênio), acessório para posicionamento da amostra, monocromador, detector e componentes ópticos como lentes, colimadores, “beam splitters”, esferas integradoras e fibras ópticas, sendo os mesmos convenientemente classificados de acordo com o tipo de monocromador. Basicamente, três tipos de espectrofotômetros estão disponíveis no mercado para esta região, a saber: espectrofotômetros dispersivos, espectrofotômetros com transformada de Fourier e espectrofotômetros com arranjos de diodo (PASQUINI, 2003).

MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

A QUIMIOMETRIA

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos. Os métodos utilizados na quimiometria, a princípio, foram desenvolvidos em outras disciplinas que, com a aplicação e pesquisas voltadas para o tratamento de dados químicos, acabaram dando origem a uma nova área dentro da química analítica. Isso se deu após a segunda metade dos anos 60, com o surgimento de métodos instrumentais computadorizados para a análise química que promoveu a geração de uma grande quantidade de dados. Até este período, os químicos baseavam suas decisões em uma pequena quantidade de dados que, na maioria das vezes, eram obtidos de forma lenta e dispendiosa. A partir dos anos 60, com a grande quantidade de dados de obtenção rápida e com menor esforço, foi preciso analisar todos esses dados, de modo a extrair maior quantidade de informações relevantes. Foi então que teve início a pesquisa e utilização dos métodos matemáticos e estatísticos que acabaram resultando

nessa nova área conhecida como quimiometria (OTTO, 1999). Com o crescimento da quimiometria, foram desenvolvidas novas ferramentas para tratamento de dados, ensejando a descoberta de aplicações distintas conforme o objetivo do estudo como, por exemplo, a otimização de processos, a classificação de dados, as determinações quantitativas, entre outros. Assim, a quimiometria foi dividida em diversas frentes de pesquisa e aplicação:

- Processamento de sinais analíticos
 - Planejamento e otimização de experimentos
 - Reconhecimento de padrões e classificação de dados
 - Calibração multivariada
 - Métodos de inteligência artificial.
- Dentro dessa divisão, a principal linha de pesquisa da quimiometria aplicada à química analítica tem sido a construção de modelos de regressão a partir de dados de primeira ordem, ou seja, dados que podem ser representados através de um vetor para cada amostra, sendo a construção desses modelos denominada de calibração multivariada (BRERETON, 2000).

ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS - PCA

A análise por Análise de Componentes Principais, “Principal Component Analysis” (PCA), mostrada na Figura 5, consiste de um método matemático de tratamento de dados baseados em álgebra linear (BRERETON, 2000).

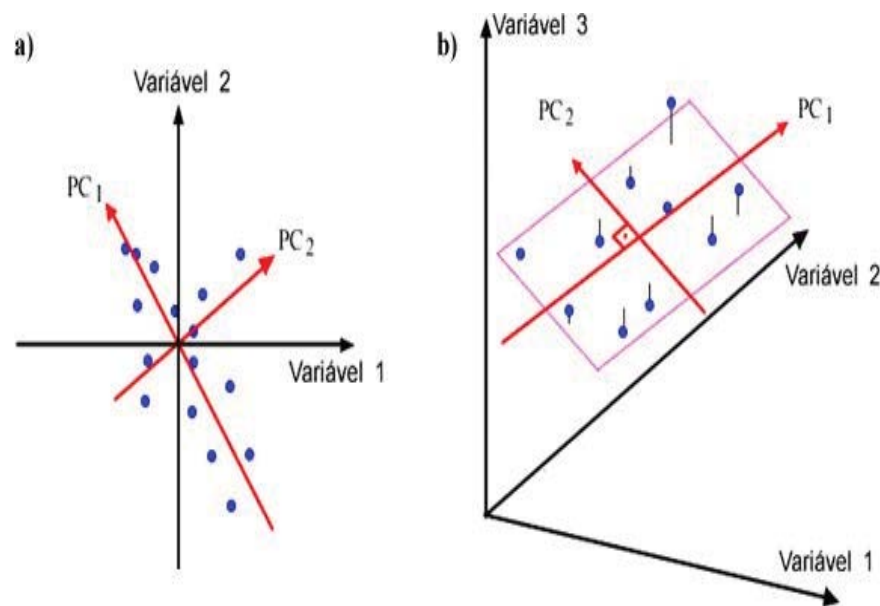


Figura 5. Primeira componente principal (PC1) e segunda componente principal (PC2) num espaço multidimensional.

O método é utilizado para transformação de dados complexos, com a finalidade de extrair informações relevantes do conjunto de dados e torná-las de fácil interpretação. Um novo conjunto de variáveis é construído a partir da combinação linear das variáveis originais, criando assim novos eixos no espaço multidimensional que são ortogonais entre si e construídos em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem. O PCA tenta agrupar variáveis que estão altamente correlacionadas numa nova variável chamada de componente principal (PC), criando um conjunto que contém apenas as informações importantes e descartando informações redundantes, diminuindo o número de dimensões exigidas. Assim, cada amostra acaba sendo representada por um ponto no espaço de dimensão M do qual é possível a extração de informações das amostras e de agrupamento de amostras que apresentem características semelhantes.

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

A calibração pode ser definida como uma série de operações matemáticas que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e valores para uma propriedade de interesse correspondente (QUALITY... 1998). Um modelo de calibração, na verdade, é uma função matemática que relaciona dois grupos de variáveis, uma delas denominada dependente (Y) e a outra denominada independente (X):

$$Y=f(X) = Xb \tag{9}$$

Esta etapa representa a calibração e, por isso, o conjunto de dados empregado para essa finalidade é chamado de conjunto de calibração. Os parâmetros do modelo são denominados de coeficientes de regressão (b) determinados matematicamente a partir dos dados experimentais. O passo seguinte à calibração é a validação. Nesta etapa, as variáveis independentes obtidas, para outro conjunto de amostras, são utilizadas em conjunto com o coeficiente de regressão, para calcular os valores previstos para a variável dependente. No conjunto de validação, utilizam-se amostras cujas variáveis dependentes sejam conhecidas para que seja possível estabelecer uma comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores conhecidos previamente através de uma metodologia padrão, o que permitirá a avaliação sobre o desempenho do modelo de calibração proposto.

Entre os métodos quimiométricos, os que mais se aplicam à Química Analítica são os de calibração multivariada. A calibração multivariada pode ser definida como a construção de modelos matemáticos para relacionar dados de saída de um instrumento (medidas instrumentais multivariadas) às concentrações dos analitos ou a outras propriedades das amostras. O processo de calibração multivariada é constituído basicamente de três fases: a calibração, a validação e a previsão. Na fase de calibração, são construídos os modelos matemáticos, e na fase de validação estes modelos são avaliados através de ferramentas estatísticas de diagnóstico. Na fase de previsão, os modelos matemáticos validados são aplicados para prever as concentrações ou propriedades de amostras desconhecidas. Na Figura 6, pode-se observar como uma matriz de dados pode ser construída a partir de um vetor de respostas instrumental.

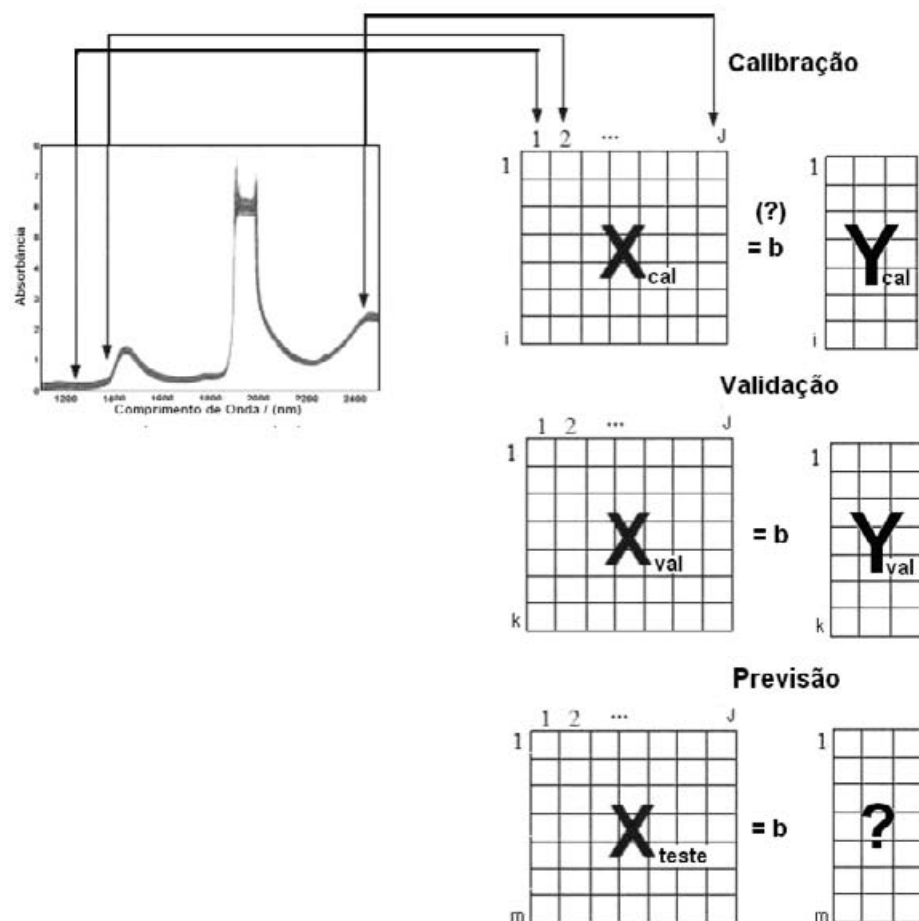


Figura 6. Organização dos dados na calibração multivariada.

Uma diversidade de métodos de regressão vem sendo utilizada em química analítica para a construção de modelos de calibração multivariada. Dentre esses, os mais empregados têm sido a regressão linear múltipla (MLR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (OTTO, 1999), que são métodos para ajuste linear entre as variáveis. Tem-se verificado que a maioria dos métodos de calibração multivariada empregados em espectroscopia utiliza ajuste linear entre as variáveis, uma vez que este representa o modelo de mais fácil elaboração e interpretação.

MÉTODOS DE REGRESSÃO

REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Na construção de um modelo de Regressão Linear Múltipla, “Multiple Linear Regression” (MLR) cada variável dependente, isto é, cada vetor y_{cal} da matriz Y_{cal} é expresso como uma combinação linear das variáveis independentes da matriz X_{cal} , e um vetor b_{MLR} , que contém os coeficientes de regressão e é dado pela seguinte equação:

$$y_{cal} = X_{cal} b_{MLR} + e \quad (10)$$

O vetor b_{MLR} dos coeficientes lineares é estimado, na etapa de calibração, utilizando o critério dos “Mínimos Quadrados” que minimiza o vetor dos resíduos ($e = y_{cal} - X_{cal} b_{MLR}$) e é calculado por:

$$b_{MLR} = (X_{cal}^T X_{cal})^{-1} X_{cal}^T y_{cal} \quad (11)$$

onde: os índices sobrescritos $^{-1}$ e T representam a inversão e transposição de uma matriz ou vetor, respectivamente. Uma estimativa para a previsão do valor da concentração ou do parâmetro de interesse em uma amostra desconhecida pode ser obtida por:

$$y_{desc} = X_{desc} b_{MLR} + e \quad (12)$$

A regressão linear múltipla apresenta alguns problemas que limitam sua aplicação. Um destes problemas é que o número de amostras deve ser igual ou superior ao número de variáveis, uma vez que o modelo consiste na resolução de um sistema de equações lineares simultâneas, essa condição necessita ser satisfeita caso contrário o sistema torna-se indeterminado. O outro problema do MLR é que a matriz $(X_{cal}^T X_{cal})$ pode não apresentar inversa devido à alta correlação entre as variáveis.

REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS - PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais, “Partial Least Squares” (PLS), é considerada o método de regressão mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem. Este método, assim como o PCR, não requer um conhecimento exato de todos os componentes presentes nas amostras, podendo realizar a previsão de amostras mesmo na presença de interferentes, desde que estes também estejam presentes por ocasião da construção do modelo (vantagem de primeira ordem). Para o método de regressão PLS, a decomposição das matrizes X e y , realizada pelo PCA, é feita de forma simultânea, de modo que cada PC do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre X e y e passa a receber a terminologia de Variável Latente (VL) (OTTO, 1999).

O modelo PLS é obtido através de um processo iterativo, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os loadings para a determinação dos scores e o ajuste por uma função linear dos scores da matriz X aos scores da matriz Y , de modo a minimizar

os desvios. Essa otimização simultânea ocasiona pequenas distorções nas direções dos loadings, de modo que, rigorosamente eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. No entanto, são essas pequenas redundâncias que otimizam a relação linear entre os scores e estas distorções da ortogonalidade entre os PC no PLS fazem com que os mesmos não sejam mais componentes principais (que são ortogonais) e sim variáveis latentes. A regressão por mínimos quadrados parciais estende o conceito do modelo inverso (propriedade como função da resposta instrumental), trocando as variáveis originais por um subconjunto truncado das variáveis latentes dos dados originais.

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR EM PRODUTOS AGRÍCOLAS: PÓS-COLHEITA DE FRUTAS

A espectroscopia NIR foi utilizada pela primeira vez em produtos agrícolas por Karl Norris no final da década de 60. Em 1965, Norris e colaboradores aplicaram esta técnica pela primeira vez para avaliar o teor de umidade em grãos (NORRIS; HART, 1965). A partir de então, ela vem sendo utilizada para análises rápidas de determinação do teor de umidade, proteína e lipídeos de uma variedade de produtos agrícolas e alimentícios (DAVIES; GRAND, 1987). As aplicações mais antigas em produtos hortícolas focalizaram a determinação do teor de matéria-seca em cebola (BIRTH et al., 1985), sólidos solúveis em maçã (BELLON-MAUREL, 1992) e umidade em champignon (ROY et al., 1993), contudo muitas outras aplicações têm surgido recentemente.

Como a propagação da radiação NIR nos tecidos de frutos e hortaliças é afetada pela sua microestrutura, logo foi descoberto que a espectroscopia NIR poderia ser também utilizada para determinar atributos relacionados à microestrutura destes tecidos. Estas determinações incluem a textura em maçã (LAMMERTYN et al., 1998), danos internos em kiwi (CLARK et al., 2003a) e abacate (CLARK et al., 2003b) e até atributos sensoriais em maçã (MEHINAGIC et al., 2004).

Recentemente Nicolaï e colaboradores (NICOLAÏ et al., 2007) publicaram uma revisão sobre a aplicação da espectroscopia NIR como método não destrutivo para a determinação da qualidade de frutas e hortaliças. Nessa revisão, os autores relataram, somente para a determinação de sólidos solúveis, um total de 52 artigos. Grande parte dos mesmos foi conduzido com maçãs, todavia, pode-se encontrar trabalhos com goiaba (HSIEH; LEE, 2005), manga (SCHMILOVITCH et al., 2000), mamão papaia (SLAUGHTER et al., 1999) e abacaxi (GUTHRIE; WALSH, 1997).

Para sólidos solúveis, o valor típico encontrado para o erro quadrático medido do conjunto de previsão (Root Mean Square Error Prediction - RMSEP) fica ao redor de 0,5%, mas em poucas aplicações onde diferentes pomares e estações do ano foram utilizados para calcular o RMSEP, este valor é consideravelmente maior (1,0 a 1,5%), o que demonstra que grande parte dos valores do erro apresentados nas publicações são subestimações do que se pode esperar em aplicações práticas (NICOLAÏ et al., 2007).

Para outras aplicações com frutas e hortaliças, a espectroscopia NIR apresenta algumas limitações. Enquanto para a predição de matéria-seca bons modelos podem ser obtidos, para a predição de acidez isto se torna mais difícil. A concentração de ácidos na maioria das frutas e hortaliças é geralmente menor que o de açúcares que, por sua vez, são provavelmente muito menores para que possam afetar significativamente o espectro NIR. As bandas de absorção da água dominam o espectro obtido com frutas e hortaliças e é improvável que

pequenos constituintes possam ser bem determinados. Contudo, quando a concentração de tais constituintes está correlacionada a açúcares, por exemplo, os resultados de calibração podem ser adequados, mas o método é indireto e a robustez deste método se torna uma questão importante quando aplicado em diferentes lotes (NICOLAÏ et al., 2007). Segundo Nicolaï e colaboradores, a indústria tem liderado o desenvolvimento de sistemas “on-line”, sendo que o primeiro sistema de classificação com sensor NIR com modo de reflectância foi utilizado pela Mitsui Minig Co. Ltda, em 1989, no Japão, para selecionar pêssegos com base no teor de sólidos solúveis (KAWANO, 1998). Ainda segundo estes autores, após este evento, outras empresas seguiram esta tendência e muitas linhas de classificação são hoje equipadas e comercializadas com sensores NIR.

QUALIDADE PÓS-COLHEITA

Segundo Chitarra e colaboradores (CHITARRA et al., 2005), a qualidade não é um atributo único bem definido, e sim um conjunto de muitas propriedades ou características peculiares de cada produto hortícola. Estas englobam propriedades sensoriais, valor nutritivo e multifuncional decorrentes dos componentes químicos, propriedades mecânicas, bem como a ausência ou a presença de defeitos do produto.

Desse modo, a qualidade pode ser definida como o “conjunto de características que diferenciam componentes individuais de um mesmo produto e que têm significância na determinação do grau de aceitação desse produto pelo consumidor” (CHITARRA et al., 2005).

Atributos de qualidade

De maneira geral, os atributos de qualidade de um produto hortícola podem ser agrupados em categorias (Tabela 1), salientando que os mesmos devem ser considerados em conjunto, visando atender a necessidade do consumidor, como também à proteção da saúde pública e legislação.

Tabela 1. Atributos de qualidade para frutas e hortaliças.

Atributos		Componentes
Sensoriais	Aparência	· Tamanho: dimensões, peso, volume. · Forma: diâmetro longitudinal x transversal, uniformidade. · Cor: intensidade, uniformidade. · Brilho: lustre, aparência externa. · Defeitos: externos e internos (morfológicos, físicos, mecânicos, fisiológicos, patológicos, entomológicos).
	Textura	· Firmeza, dureza, maciez, fragilidade, suculência, granulosidade, resistência e fibrosidade.
	“Flavor” (sabor e aroma)	· Doçura, acidez, adstringência, amargor, aroma (voláteis), sabores e odores estranhos.
	Rendimento	· Relação entre casca: polpa: caroço. · Volume de suco, número de sementes (laranja). · Índice tecnológico (suco: sólidos solúveis).
Valor nutritivo		· Carboidratos, proteínas, lipídeos, vitaminas, minerais etc.
Segurança		· Substâncias tóxicas naturais, contaminantes (resíduos, metais), microtoxinas, microrganismos patogênicos ao homem.

Fonte: Chitarra e Chitarra (2005).

Sensoriais

A aparência é o fator de qualidade de maior importância na comercialização de produtos hortícolas, sendo avaliada por diferentes atributos, ou seja: frescor, tamanho, forma, cor, higiene, maturidade e ausência de defeitos (Figura 7a). Durante a colheita dos frutos de açazeiro e juçara, a principal causa de defeitos são os danos mecânicos (amassamentos, abrasões, ferimentos etc.) decorrentes do manuseio incorreto, principalmente durante a debulha. Esta operação consiste da liberação dos frutos dos cachos e provoca o rompimento da epiderme dos frutos, o que pode levar a contaminações por microrganismos, levando a deterioração do produto (Figura 7b).



Figura 7. Colheita (A), debulha (B) e qualidade (C) de frutos de açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.).

Enquanto para a produção de polpa de açaí já existe um Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), Instrução Normativa nº 12, de 10 de setembro de 1999 (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), não existe ainda nenhuma regulamentação oficial a respeito dos frutos íntegros. Todavia, nesta Instrução Normativa ficou estabelecido que:

A polpa de açaí e o açaí devem ser obtidos de frutas frescas, sãs, maduras, atendendo às respectivas especificações, desprovidas de terra, sujidade, parasitas e microrganismos que possam tornar o produto impróprio para o consumo (BRASIL, 2000).

Com relação à aparência, Vasconcelos e colaboradores (VASCONCELOS et al., 2005) relataram que, após a colheita, os frutos de açazeiro são classificados em:

- Vitrin: os frutos apresentam grande parte da casca (epicarpo) com coloração roxo-escuro e o restante verde-escuro, não estando em condições de colheita;
- Paró ou Parau: os frutos apresentam a coloração roxo-escuro intensa, com brilho na superfície da casca, mas ainda não no ponto ideal de colheita;
- Tuíra: os frutos apresentam a casca com a tonalidade roxo-escuro intensa, mas recoberta por uma camada de pó com a tonalidade branco-acinzentada, que caracteriza estágio adequado para a colheita dos frutos.

Os mesmos autores (VASCONCELOS et al., 2005) propuseram ainda que, durante a debulha, os frutos devam ser selecionados visando à eliminação dos atacados por insetos, doenças ou animais e daqueles contaminados por material fecal de aves.

Rendimento

Os frutos de açazeiro e palmitero-juçara são globosos, do tipo baga com diâmetro que varia de 1 a 2 cm. Possuem superfície lisa, de cor vinho púrpura com aspecto fosco quando atinge seu período de maturação. O mesocarpo do açaí tem aproximadamente 1 mm de espessura e no restante da parte interna predomina um caroço endurecido, pesando de 2,6 a 3,0 g (PAULA, 1975). Portanto, a proporção de polpa representa apenas de 5 a 15% do volume do fruto, com esta porcentagem flutuando segundo a variedade e o grau de maturidade do fruto.

Valor nutritivo

Valor nutricional

Os frutos do açazeiro e palmitero-juçara podem ser considerados alimentos de alto valor calórico, devido ao elevado percentual de lipídeos, e nutricional, pois são ricos em proteínas e minerais (Tabela 2).

Tabela 2. Composição química, com base na matéria-seca, e valor nutricional de frutos de açazeiro e juçara.

Composição	Juçara <i>Euterpe edulis</i> Mart.	Açazeiro <i>Euterpe oleracea</i> Mart.
pH	4,7	4,8
Proteínas	67,2 g/kg	77,6 g/kg
Lipídios Totais	137,8 g/kg	130,9 g/kg
Açúcares Totais	12,1 g/kg	10,2 g/kg
Energia	155,74 kcal/100g	152,9 kcal/100g
Fósforo	0,8 g/kg	1,4 g/kg
Potássio	12,1 g/kg	7,4 g/kg
Cálcio	4,3 g/kg	4,8 g/kg
Magnésio	1,5 g/kg	1,4 g/kg
Ferro	559,6 mg/kg	328,5 mg/kg
Cobre	14 mg/kg	20,4 mg/kg
Zinco	12,2 g/kg	10,1 mg/kg

Fonte: Silva et al. (2004).

Valor funcional

Esses frutos, especialmente o açaí, têm despertado muito interesse devido ao alto teor de compostos e capacidade antioxidante (SILVA et al., 2004; GALLORI et al., 2004; COISSON et al., 2005), cujo consumo tem implicações relacionadas à saúde. Efeitos benéficos dos polifenóis vegetais à saúde têm sido reconhecidos por sua habilidade de inibir as reações oxidativas (ROGINSKY; LISSI, 2005). Dentre os compostos fenólicos, as antocianinas têm apresentado propriedades funcionais excelentes e elevada capacidade antioxidante (SCHAUSS et al., 2006; PACHECO-PALENCIA et al., 2007). Segundo Chitarra e colaboradores (CHITARRA e CHITARRA, 2005), as antocianinas são glicosídeos solúveis em água e encontram-se principalmente nos vacúolos das células de frutos e de algumas hortaliças, conferindo forte coloração azul, vermelho, púrpura ou laranja depende da sua estrutura fenilpropanóide e da presença de grupos hidroxílicos (-OH), metoxílicos (-OCH₃), açúcares e açúcares acetilados, os quais têm efeito marcante na intensidade e na estabilidade da cor. A coloração dos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara é devida à presença de antocianina (IADEROZA et al., 1992; LICHTENTHALER et al., 2005; POZO-INSFRAN et al., 2004), sendo o palmitero-juçara considerado mais rico em antocianina total (1.347 mg 100 g⁻¹) que o açaizeiro (336 mg 100 g⁻¹).

Nos frutos de palmitero-juçara, foram observados teores de antocianina total de 2.956 mg 100 g⁻¹, sendo a cianidina-3-glicosídeo e a cianidina-3-rutinosídeo identificadas como as mais abundantes. Todavia, outros compostos de menor importância também foram relatados: cianidina-3-sambubiosídeo, pelargonidina-3-glicosídeo, cianidina-3-raminosídeo e perlagonidina-3-rutinosídeo (BRITO et al., 2007). Os frutos de açaizeiro foram mais estudados e cinco antocianinas foram identificadas como predominantes nestes frutos, sendo a cianidina-3-glicosídeo e a cianidina-3-rutinosídeo as mais abundantes (SCHAUSS et al., 2006), o que está de acordo com outros trabalhos realizados previamente (GALLORI et al., 2004; IADEROZA et al., 1992; LICHTENTHALER et al., 2005). As outras três, de menor participação, foram a feonidina-3-glicosídeo, cianidina-3-sambubiosídeo e a feonidina-3-rutinosídeo, sendo as duas últimas identificadas pela primeira vez. Por outro lado, Bobbio e colaboradores (BOBBIO et al., 2000) encontraram a cianidina-3-arabinosídeo e cianidina-3-arabinosilarabinosídeo como sendo as antocianinas predominantes no açaí, enquanto que no trabalho de Pozo-Insfran e colaboradores (POZO-INSFRAN et al., 2004) somente a cianidina-3-glicosídeo foi considerada como de importante participação, e a pelargonidina-3-glicosídeo de menor importância.

Além das antocianinas, outros compostos fenólicos identificados como pró-antocianinas foram encontrados em frutos de açaizeiro (LICHTENTHALER et al., 2005). Segundo Schauss e colaboradores (SCHAUSS et al., 2006), frutos liofilizados contêm monômeros (epicatequina e catequina) e os tipos B de pró-antocianinas formam dímeros e polímeros, sendo estes últimos os mais abundantes. Pacheco e colaboradores (PACHECO-PALENCIA et al., 2007), também identificaram (-)-epicatequina e (+)-catequina em polpa congelada de açaí, além de quatro derivados de flavan-3-ol como sendo pró-antocianinas e/ou polímeros de alto peso molecular. Esses autores ainda identificaram outros compostos fenólicos como os ácidos protocatecúlico, *p*-hidroxibenzóico, *p*-cumárico, ferúlico e vanílico em concentrações variando de 1,06

a 2,97 mg L⁻¹.

Schauss e colaboradores identificaram outro composto fenólico de grande interesse, o resveratrol, que é encontrado principalmente na epiderme de uvas e apresenta propriedades quimiopreventivas contra o câncer (ULRICH et al., 2005). Frutos liofilizados contêm trans-resveratrol, todavia, em concentrações de somente 1,1 µg g⁻¹, o que é provavelmente muito pouco para expressar algum efeito preventivo, embora permaneça como sendo uma questão a ser abordada em profundidade.

Nos vários trabalhos realizados para caracterizar as antocianinas destes frutos, foram utilizadas técnicas cromatográficas (GALLORI et al., 2004; SCHAUSS et al., 2006; PACHECO-PALENCIA et al., 2007; IADEROZA et al., 1992; LICHTENTHALER et al., 2005; POZO-INSFRAN et al., 2004) e espectrofotométricas (BOBBIO et al., 2000), todas elas destrutivas e relativamente demoradas, o que dificulta a determinação da qualidade inicial da matéria-prima em função do teor destes compostos no momento da recepção. Entretanto, Merzlyak e colaboradores (MERZLYAK; GITELSON, 1995) relataram que, para uma ampla diversidade de espécies vegetais, a reflectância, dentro de certa banda espectral, é altamente correlacionada à concentração de vários pigmentos. Isto torna o uso da espectroscopia NIR um método analítico potencialmente aplicável para a determinação dos teores de antocianinas em frutos de açaizeiro e palmitero-juçara.

A estimativa do conteúdo de pigmentos em frutos é bastante dificultada, pois, durante a senescência, os tecidos vegetais sofrem notáveis mudanças de coloração como resultado das modificações nos conteúdos e proporções dos pigmentos (TUCKER et al., 1993; WILLS et al., 1998). Isto faz com que as aplicações de reflexões espectrofotométricas não destrutivas para a estimativa do estado fisiológico das plantas e monitoramento de eventos induzidos pela senescência em vegetais sejam muito atrativos.

Várias tentativas foram realizadas na busca de desenvolver métodos ópticos para avaliar o estágio de maturação e qualidade de frutos (NICOLAÏ et al., 2007). Em muitos casos, mas não em todos, as mudanças na coloração de tecidos vegetais senescentes estão relacionadas à degradação preferencial da clorofila em relação aos carotenóides, o que resulta em amarelecimento e eventualmente no desenvolvimento de coloração amarelo brilhante (CHITARRA et al., 2005; TUCKER, 1993; WILLS et al., 1998). Portanto, uma estimativa da proporção entre pigmentos poderia servir como um marcador da senescência. Embora os tecidos vegetais exibam complicadas propriedades ópticas (OSBORNE; RAVEN, 1968; VOGELMANN, 1993; RICHTER; FUKSHANSKY, 1996). Estimativas não destrutivas de clorofila têm sido mostradas como sendo possíveis, usando a reflectância na região do verde (550 nm) e do vermelho (700 nm) do espectro visível (GITELSON; MERZLYAK, 1994). Na região do azul, carotenóides e clorofilas exibem fortes e sobrepostas absorções que tornam difícil a separação que cada um contribui para a reflectância, até mesmo nos estádios finais da senescência foliar ou do fruto (GITELSON; MERZLYAK, 1996).

Quanto às antocianinas, pigmentos de maior interesse no açaí e palmito-juçara, Nazarov e colaboradores (NAZAROV et al., 2005) encontraram um erro padrão de predição (SEP) deste pigmento da ordem de 0,82 em uvas viníferas, com um coeficiente de determinação variando de 0,70 a 0,82. Estes resultados mostram ser possível a utilização de métodos não invasivos e/ou destrutivos para a avaliação da qualidade de

frutos íntegros como base nos teores de antocianina que, sem dúvida, são de extrema importância para a industrialização dos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara, não só por serem responsáveis por sua coloração atrativa, mas também pelas características funcionais que possuem.

Segurança

A segurança alimentar está diretamente relacionada à inocuidade no uso do alimento e também à garantia de que todas as pessoas devem ter acesso físico e econômico a alimentos nutritivos, seguros e em quantidade suficiente (CHITARRA et al., 2005). Quanto à inocuidade, recentes casos de contaminação de frutos de açaizeiro pelo barbeiro (*Triatoma infestans*), causador da doença de Chagas, foram noticiados pelo jornal Folha de São Paulo (SUCO de açaí..., 2007), evidenciando a necessidade de se melhorar as práticas atualmente adotadas durante o manuseio dos frutos. Segundo Vasconcelos e colaboradores (VASCONCELOS; ALVES, 2005) é prudente a não permanência na área, quando da debulha dos frutos, de animais domésticos, como precaução à contaminação cruzada dos frutos. Do mesmo modo, os locais de armazenamento, antes do transporte dos frutos para os locais de processamento, devem ser exclusivos para estocagem dos frutos, sendo vetada a ambiência com outros alimentos, materiais de limpeza, combustíveis, lubrificantes, peças de motores, defensivos agrícolas ou qualquer outro material que possa provocar a contaminação do produto.

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NIR EM FRUTOS DE AÇAIZEIRO E PALMITEIRO-JUÇARA

A espectroscopia NIR foi utilizada, juntamente com ferramentas de calibração multivariadas, visando o desenvolvimento de uma metodologia e/ou modelo para a determinação de antocianina total em frutos íntegros de açaizeiro e palmitero-juçara. Para isso, foram coletados 139 frutos intactos pertencentes a sete genótipos de palmitero-juçara cultivados no Viveiro Experimental de Plantas Ornamentais e Florestais da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV) da Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de Jaboticabal, SP, e sete genótipos de açaizeiro do Banco de Germoplasma do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), localizado no município de Ubatuba, SP. O código A e J foram estabelecidos para os genótipos do Açaí e Jussara, respectivamente. Para cada genótipo (Açaí e Juçara) foram coletados 10 frutos, totalizando 139 frutos.

MÉTODO DE REFERÊNCIA: ANTOCIANINAS TOTAIS

O teor de antocianina total, expresso como cianidina-3-glicosídeo (% m/m), nos 139 frutos apresentou uma faixa bem ampla de valores, variando de 0,15 a 8,20%. Todavia, os valores médios observados foram de 1,05 e 3,94% nos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara, respectivamente. Os frutos de palmitero-juçara apresentaram, em média, cerca de três vezes mais antocianina que os de açaizeiro. Na Tabela 3, é possível observar os valores de antocianinas para os frutos analisados.

Tabela 3. Dados dos teores de antocianina total (cianidina-3-glicosídeo) (% m/m) dos frutos das diferentes entradas de açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) e palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) oriundos do Estado de São Paulo.

Genótipos	Amostras de calibração		
	Número de amostras	Faixa (%)	Média ± dp* (%)
Açaizeiro (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.)	69	2,59 – 0,15	1,05 ± 0,63
Planta 1: Ubatuba	10	1,70 – 0,22	0,75 ± 0,45
Planta 2: Ubatuba	10	0,82 – 0,15	0,50 ± 0,24
Planta 3: Ubatuba	9	2,59 – 0,46	1,46 ± 0,73
Planta 4: Ubatuba	10	2,31 – 0,51	1,67 ± 0,60
Planta 5: Ubatuba	10	1,96 – 0,70	1,41 ± 0,42
Planta 6: Jaboticabal	10	0,79 – 0,19	0,50 ± 0,18
Planta 7: Jaboticabal	10	1,87 – 0,63	1,08 ± 0,46
Palmitero-juçara (<i>Euterpe edulis</i> Mart.)	70	8,20 – 0,59	3,94 ± 1,87
Planta 1: Jaboticabal	10	4,62 – 0,59	2,05 ± 1,21
Planta 2: Jaboticabal	10	5,36 – 2,97	4,20 ± 0,78
Planta 3: Jaboticabal	10	6,85 – 4,69	5,57 ± 0,89
Planta 4: Jaboticabal	10	7,90 – 2,95	4,44 ± 1,44
Planta 5: Jaboticabal	10	1,76 – 0,70	1,33 ± 0,33
Planta 6: Jaboticabal	10	6,36 – 2,18	4,54 ± 1,18
Planta 7: Jaboticabal	10	8,20 – 3,34	5,11 ± 1,51

* desvio padrão.

INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros NIR (média de 50 varreduras, resolução espectral de 8 cm⁻¹, faixa de 700 – 2500 nm), sem tratamento químico prévio, de 139 frutos de açaizeiro e palmitero-juçara intactos, em triplicata, foram obtidos através de um espectrofotômetro FT-NIR Spectrum 100 N (PerkinElmer, Shelton, Estados Unidos) utilizando um acessório de reflectância difusa.

MODELOS QUIMIOMÉTRICOS

Foi realizada uma análise de agrupamentos hierárquicos e análise por componentes principais (PCA), utilizando-se os espectros NIR dos 139 frutos intactos. Para a construção de modelos multivariados (PLS), foram utilizados os seguintes pré-tratamentos: suavização Savitzky-Golay (janelas 3 e 5 pontos), correção por espalhamento multiplicativo de luz (MSC) e 1ª e 2ª derivadas Savitzky – Golay. Os modelos multivariados (PLS), etapa de pré-tratamento, algoritmos para seleção de variáveis (iPLS, AG, APS) foram utilizados empregando-se o MatLab 6.5 usando o pacote PLS-Toolbox.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 8, podem ser observados os espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) de 70 frutos de açaizeiro e 69 de palmitero-juçara, totalizando 139 espectros NIR, em triplicata. Pode-se observar a partir dos espectros originais que existem elevadas sobreposições entre as amostras, não havendo a possibilidade de qualquer tipo de identificação prévia dos principais constituintes das amostras, sejam químicos ou físicos, ou de características semelhantes entre os mesmos. Além disso, os espectros se apresentam ainda com alguns ruídos instrumentais e erros no espalhamento de luz, que provocam o deslocamento da linha base nos espectros e, ainda, espalhamentos multiplicativos. É possível a atribuição de algumas bandas de combinação e sobretons evidenciadas nos espectros originais. Dentre elas, podem ser citadas: bandas entre 1450 – 1460 nm atribuída a estiramentos de N-H (amidas) referente ao primeiro sobretom; bandas de molécula de água em 1450 e 1900 nm, bandas entre 1600 – 1800 nm atribuída a estiramentos C-H referente ao primeiro sobretom; bandas entre 1910 – 1980 nm atribuída a C=O (amidas) referente ao segundo sobretom; bandas na região de combinação entre 2110 a 2205 nm e 2250 a 2260 nm referentes a N-H (aminas) e O-H (água) referente a uma combinação de vibrações.

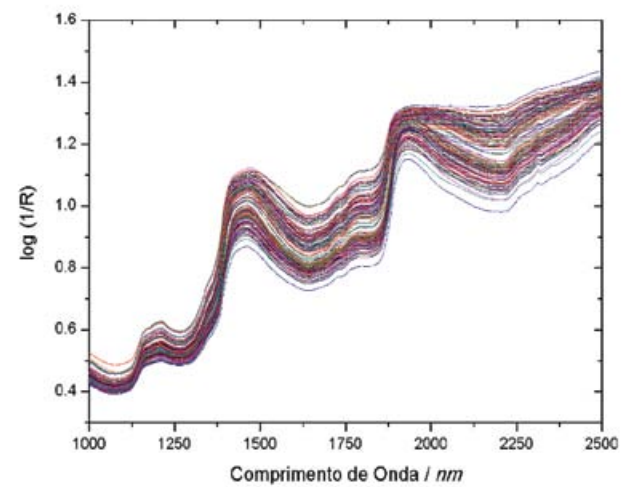


Figura 8. Um total de 139 espectros originais de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) dos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara.

Com base nestas observações, faz-se necessária a aplicação de pré-tratamentos matemáticos nos espectros originais de modo a facilitar a interpretação das propriedades relacionadas aos sinais analíticos, antes da construção do modelo multivariado. A correção de espalhamento multiplicativo de luz, “Multiplicative Scattering Correction” (MSC), foi realizada sobre os

espectros devido às dispersões de luz em todas as direções, ocasionadas por granulação e geometria das partículas na amostra, provocando alterações na relação entre a intensidade das medidas de reflectância e a concentração das espécies em análise. Esta etapa facilita a construção de modelos mais precisos e robustos, com boa habilidade de previsão. Além disso, realizou-se sobre os espectros corrigidos pelo MSC o cálculo da primeira e segunda derivada utilizando o algoritmo Savitzky-Golay, visando-se, principalmente, a correção da linha de base.

Após a realização dos pré-tratamentos nos espectros NIR, foram obtidos novos espectros corrigidos, conforme mostrados na Figura 9. Como pode ser observado nesta figura, os elevados desvios de linha base foram corrigidos permitindo-se inicializar a construção de modelos multivariados.

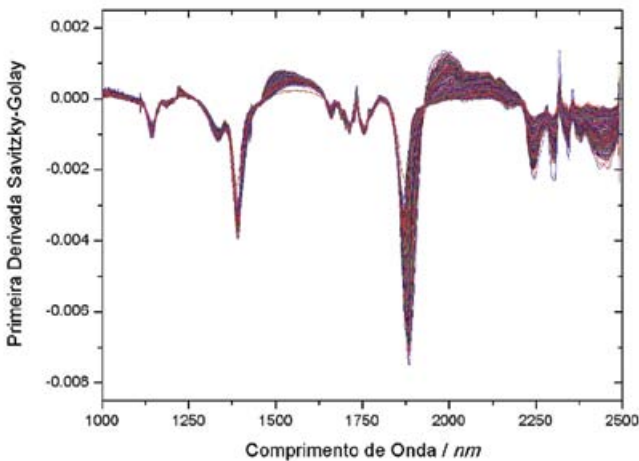


Figura 9. Espectros NIR dos frutos de açaizeiro e palmitero-juçara após a correção MSC e 1ª derivada Savitzky-Golay (janela de 7 pontos).

ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS

ANÁLISE DE AGRUPAMENTO: VARIABILIDADE GENÉTICA DAS POPULAÇÃO

Após a etapa de pré-tratamento nos espectros NIR das 139 amostras dos frutos intactos, foi aplicada a Análise por Agrupamentos Hierárquicos. Este método consiste em um procedimento de agrupamento hierárquico no qual a medida de similaridade usada para juntar agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos

feitos sobre todas as variáveis. Para isso, é construída uma matriz de agrupamentos a partir do cálculo da distância Euclidiana, e a partir das matrizes geradas são gerados dendrogramas, utilizando o algoritmo de Wards. O método de Wards tende a resultar em agrupamentos de tamanhos aproximadamente iguais devido a sua minimização de variação interna. Em cada estágio, combinam-se os dois agrupamentos que apresentarem menor aumento na soma global de quadrados dentro dos agrupamentos (HAIR et al., 2005). Para a construção dos agrupamentos, foram aplicados dois tipos de tratamentos nos espectros NIR: MSC e 1ª derivada. Foi formado um total de seis agrupamentos quando se aplicou o método MSC, conforme mostrado na Figura 10A. Aplicando-se a 1ª derivada nos espectros, foi observado, conforme mostrado na Figura 10B, um total de quatro grupos. Com base nos valores de antocianinas dos dois tipos de frutos investigados, a formação de agrupamentos entre as amostras foi em função do maior teor de antocianina total nos frutos do palmitero-juçara.

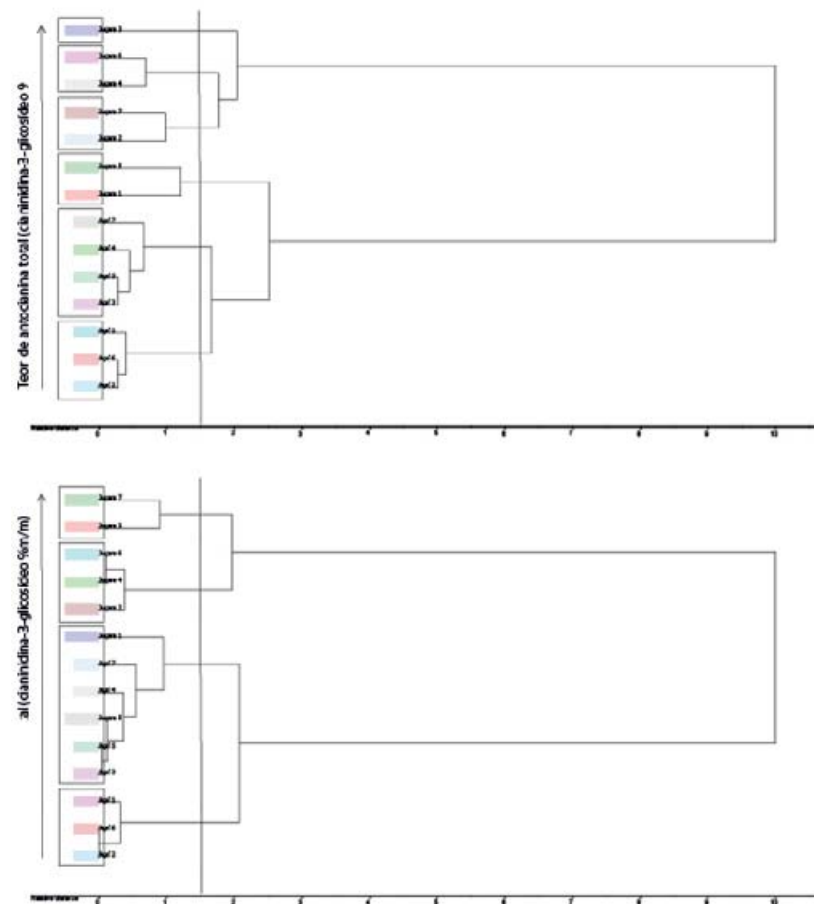


Figura 10. Dendrogramas baseados nos espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) dos frutos de sete genótipos de açaizeiro e palmitero-juçara. (A) espectros NIR com a correção multiplicativa de espalhamento de luz (MSC) e (B) com a transformação derivada primeira de Savitsky-Golay em Teixeira et al. (2011a).

ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Este tipo de análise foi empregado para separação ou classificação dos frutos analisados, de acordo com suas características similares. O principal objetivo é retirar o máximo de informação dos dados, convertendo-as em gráficos que mostram a relação entre as amostras e variáveis, transformando um conjunto de dados complexos, com muitas dimensões, em um conjunto mais simples, com menos dimensões e sem colinearidade. Sendo assim, realizou-se a PCA nos 139 espectros NIR dos frutos após os seguintes pré-tratamentos: MSC e 1ª derivada Savitzky-Golay. Na Figura 11 pode ser observado o gráfico dos escores da PCA em duas dimensões, informando que PC1 explica 88% de toda a variância dos dados e PC2 explica 8%, totalizando 96% de toda a informação disponível.

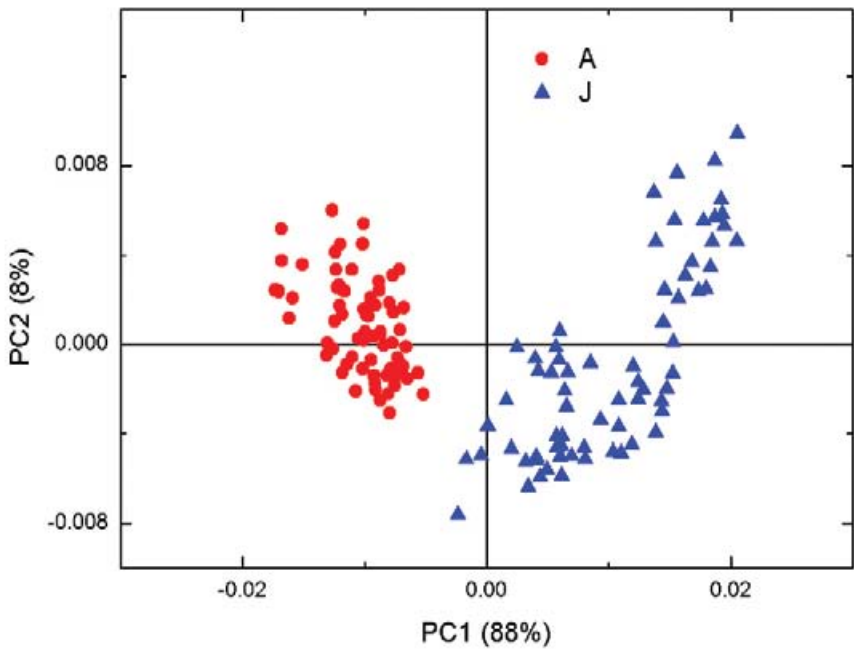


Figura 11. PCA de 139 frutos dos genótipos açaí e palmitero-juçara em Teixeira et al. (2011b).

Com base na Figura 11, percebe-se que existem claras diferenças entre as amostras do fruto do açaí e do palmitero-juçara. A grande diferença entre os genótipos está relacionada a vários aspectos, destacando: o maior teor de antocianina total dos frutos de juçara (Tabela 3); a maior luminosidade (L^*) nos frutos de açaizeiro ($31,90 \pm 1,52$) em relação aos de palmitero-juçara ($26,39 \pm 1,01$), possivelmente em função da maior presença de ceras na epiderme daqueles frutos; e, também, à maturidade dos frutos, uma vez que o amadurecimento dos mesmos no cacho é heterogêneo (LIN, 1988). Outro aspecto importante, principalmente nos frutos de açaizeiro, é que os frutos mais maduros que permanecem nos cachos secam

e continuam aderidos aos mesmos. Os frutos de palmitero-juçara, ao contrário, caem ao atingir estádios mais avançados de senescência.

Contudo, quando se aplicou o PCA para cada genótipo separadamente, percebeu-se que para o açaí houve praticamente a formação de um grande grupo de amostras, muito provavelmente pelas semelhanças entre as composições dos valores de antocianinas medidos e demais parâmetros de qualidade. Apesar de origens diferentes, A6 e A7 foram colhidos em Jaboticabal, SP, e os demais em Ubatuba, SP (Figura 12A).

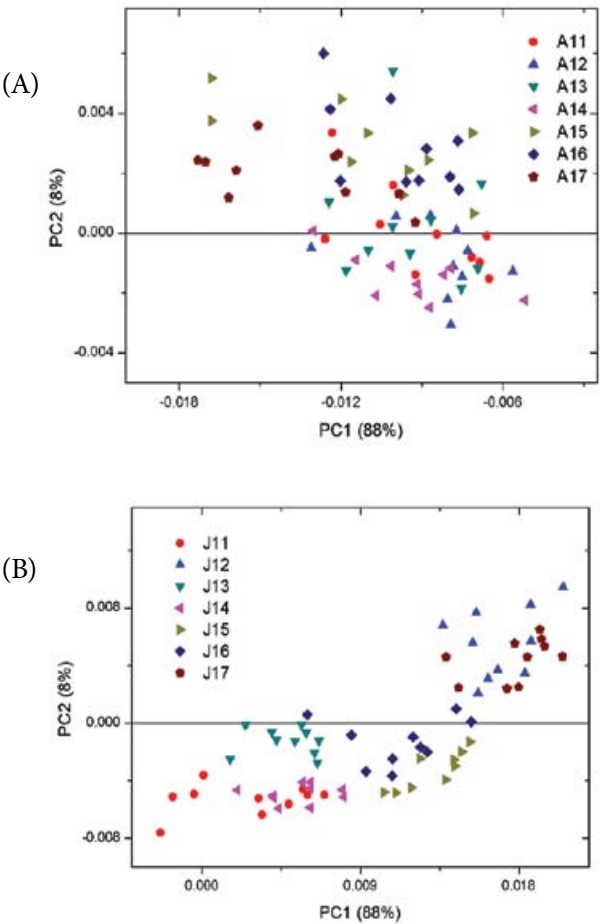


Figura 12. (A) escores da PC1 e PC2 referentes ao genótipo do açaí; (B) escores da PC1 e PC2 referentes ao genótipo do palmitero-juçara em Teixeira et al. (2011b).

Por outro lado, os frutos de palmitero-juçara formaram vários grupos que não se relacionaram ao teor de antocianina total apresentado tanto na Tabela 3 quanto na análise de agrupamento (Figura 10). Apesar de todos os frutos terem sido colhidos em Jaboticabal, SP, eles estavam em condições diferentes, ou seja, a pleno sol (J5, J6 e J7) e à sombra (J1, J2, J3 e J4), desta forma o amadurecimento heterogêneo dos mesmos no cacho (LIN, 1988) pode ter influenciado a formação dos grupos.

REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

Para os resultados do teor de antocianinas totais, realizado com três replicatas para cada um dos 139 frutos, utilizou-se o valor médio de cada resultado para compor o vetor y de valores de referência. A matriz X foi composta pelas absorvâncias para cada amostra (espectro NIR), onde cada linha da matriz é representada por uma amostra diferente e as colunas representam as respectivas absorvâncias para a amostra em questão. A regressão dos mínimos quadrados parciais, para construção do modelo, retira informações do conjunto de dados da matriz espectral (matriz X) para correlacioná-las com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (vetor y). Por meio de combinações lineares dos dados espectroscópicos (da matriz X) e dos dados de referência (vetor y), se obtém o número de variáveis latentes necessárias para correlacionar os espectros e as concentrações. A separação das amostras entre os conjuntos de calibração e validação realizados pelo algoritmo de Kennard-Stone resultou em um total de 100 amostras para o conjunto de calibração e 39 amostras para o conjunto de validação.

É usado para construção do modelo de calibração um número de variáveis latentes que proporcione o menor erro possível de previsão, ou seja, que as diferenças entre os valores de referência e os valores previstos sejam os menores. Para se determinar o número de variáveis latentes utilizadas no modelo, foi feita uma validação cruzada (validação interna) no conjunto de calibração: uma amostra do conjunto de calibração é excluída, o modelo é construído e então estimado o seu teor de antocianina total (AT). Esse processo é repetido até que todas as amostras sejam previstas para 1, 2 ou mais variáveis latentes. A habilidade do modelo de calibração para estimar (ou prever) o teor de antocianina total baseado nos dados dos espectros NIR gerados foi avaliada usando os erros de previsão e os coeficientes de correlação entre os valores dos teores de AT estimados pelo modelo utilizando espectros NIR e os valores do método de referência das amostras do conjunto de calibração. Para avaliar o desempenho dos modelos de calibração, foram calculados os erros de validação cruzada RMSEC (root mean square error of cross-validation - RMSEC) e de predição RMSEP (root mean square error of prediction - RMSEP).

Para os modelos de regressão empregando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS), o número de variáveis latentes foi definido através de validação cruzada empregando amostras aleatoriamente retiradas do conjunto de calibração, sendo utilizados 20 segmentos com seis amostras cada, com o teste de incerteza e número ótimo de fatores. Foi utilizado também o coeficiente de determinação (R^2), pois este valor, essencialmente, representa a proporção da variância explicada pela variável de resposta no grupo de calibração (R_c^2) e predição (R_v^2).

Com o objetivo de avaliar o desempenho das técnicas de pré-processamento nos modelos obtidos, foram executadas as combinações possíveis entre as técnicas adotadas e os modelos

com o uso de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS), sendo avaliados pelas raízes quadradas dos erros padrões médios para o conjunto de calibração (RMSEC), predição (RMSEP) e coeficiente de determinação (R^2). Os modelos obtidos foram comparados utilizando os espectros NIR dos dados originais sem pré-processamento (SP), com correção multiplicativa de espalhamento de luz (MSC), transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay (DP) e com correção MSC e transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay (MSC + DP). Os resultados encontrados estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado do pré-processamento dos espectros de reflectância na região do infravermelho próximo (NIR) de frutos íntegros de açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) e palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.), oriundos do Estado de São Paulo, nos modelos obtidos com o uso da regressão de mínimos quadrados parciais (PLS).

Modelos	V.L*	RMSEC (%m/m)**	RMSEP (%m/m)***	Rc	Rp
Filtro 5p.	6	1,1863	0,9509	0,8145	0,7524
Filtro-1ªDer ³ . 5p. MSC ²	4	0,97074	0,8521	0,8840	0,8336
1ªDer. 5p. MSC	6	0,11613	0,7348	0,9984	0,8836
1ªDer. 7p. MSC	4	0,81016	0,9383	0,9203	0,8033

*variáveis latentes; **raiz quadrada do erro padrão médio do conjunto de calibração; ***raiz quadrada do erro padrão médio do conjunto de predição; ¹sem transformação, ²correção multiplicativa de espalhamento de luz, e ³derivada primeira de Savitsky-Golay.

Primeiramente, foi construído um modelo com filtro (suavização) em janela de 5 pontos, contendo os frutos de açaizeiro e palmitero-juçara, todavia, apesar de este modelo segregar claramente as amostras de cada genótipo, o RMSEC de 1,1863 (%) obtido com os espectros NIR não foi adequado para determinar o teor de antocianina total nos frutos de açaí. O pré-processamento utilizando a correção multiplicativa de espalhamento de luz (MSC) melhorou o desempenho do modelo inicial, porém houve uma redução no número de variáveis latentes de seis para quatro do modelo inicial e do modelo 1ª Derivada em janela de 7 pontos e MSC, respectivamente (Tabela 4). A transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay (DP) também melhorou a robustez do modelo e permitiu que o número de variáveis latentes fosse reduzido para quatro no modelo mais simples encontrado com as técnicas de pré-processamento utilizadas (Tabela 4). O número de variáveis latentes voltou a aumentar com o uso da correção MSC e transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay (MSC + DP), contudo o RMSEC de 0,11613 (%) e coeficiente de determinação (R^2) de 0,9984 apresentaram uma melhora substancial (Tabela 4). Apesar da melhora no desempenho do modelo inicial, este ainda não se adequava aos frutos de açaizeiro. Desta forma, foram desenvolvidos modelos individuais para cada genótipo. A transformação derivada primeira de Savitsky-Golay (DP) melhorou a robustez do

modelo (RMSEC de 0,11613%), mantendo o número de variáveis latentes em relação ao primeiro modelo. Ao se utilizar a correção MSC e a transformação com derivada primeira de Savitsky-Golay (MSC + PD), houve uma redução do número de variáveis latentes, para os modelos Filtro, 1ª Derivada em janela de 5 pontos e MSC e 1ª Derivada em janela de 7 pontos e MSC, sendo observadas quatro variáveis latentes, havendo melhoras nos valores de RMSEC (0,97074; 0,81016 respectivamente) e do Rp (0,8336; 0,803, respectivamente). Os métodos de pré-processamento melhoram consideravelmente os modelos obtidos com os espectros NIR dos frutos de palmitero-juçara (Tabela 4). A correção MSC melhorou o desempenho dos demais modelos em relação ao primeiro modelo baseado no RMSEC que diminuiu de 1,1863 para 0,81016 (%) e aumentou o Rp de 0,7524 para 0,8033, porém o número de variáveis latentes diminuiu de seis para quatro (Tabela 4). A transformação derivada primeira de Savitsky-Golay (DP) melhora a robustez dos modelos (RMSEC), quando comparada ao primeiro modelo. Foi realizada a validação interna por validação cruzada e os gráficos de correlação entre os valores de referência e os valores preditos pelo modelo PLS, para a quantificação de antocianina total em frutos íntegros de açaizeiro e palmitero-juçara, podem ser vistos na Figura 13.

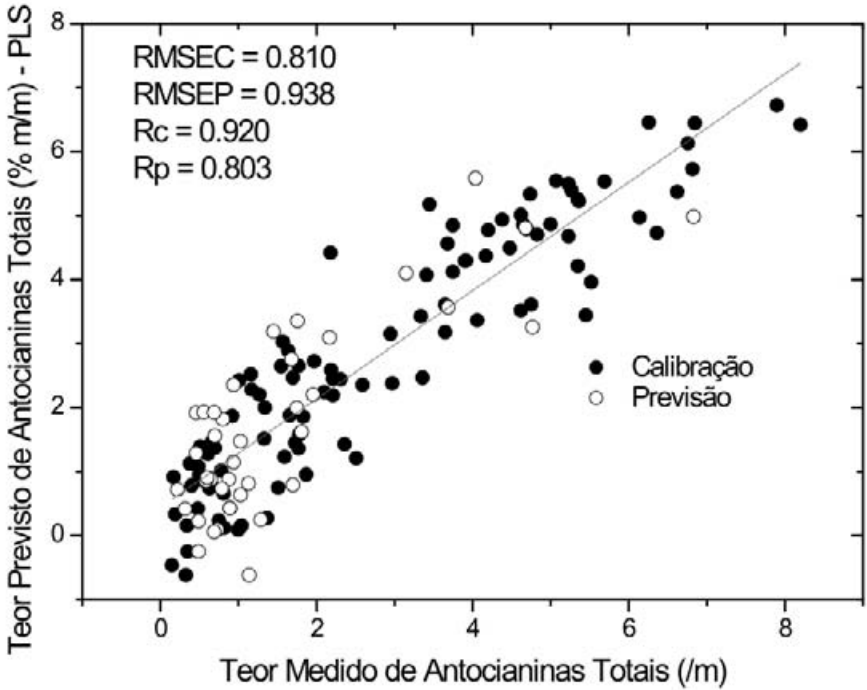


Figura 13. Valores calculados (círculos pretos) e preditos (círculos brancos) dos teores de antocianina total (cianidina-3-glicosídeo %m/m) de frutos de açaizeiro e palmitero-juçara baseados em espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR). Espectros NIR transformados à derivada primeira de Savitsky-Golay.

Os resultados da predição do modelo inicial para o teor de AT para as amostras da validação interna comparados aos valores do teor de AT do método de referência podem ser observados na Figura 13. Com as técnicas de pré-processamento, correção MSC e transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay, o Rp observado foi de 0,803 e o RMSEP de 0,938.

O modelo PLS desenvolvido com os frutos de açaizeiro apresentou resultados de predição baseados nas amostras de validação interna para o teor de AT bastante semelhantes independentemente das técnicas de pré-processamento utilizadas. O valor de RMSEP mais alto (0,9383%) foi observado no modelo com correção MSC e transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay em janela de 7 pontos, e os mais baixos (0,7348%) com o modelo de correção MSC e o modelo com a derivada primeira de Savitsky-Golay em janela de 5 pontos.

A tarefa de comparar os modelos é extremamente tediosa, pois muitos modelos apresentam bons RMSEC, RMSEP, e Rp, mas valores ruins para outros parâmetros, dificultando a escolha dos melhores modelos (MELLO, 1988). Baseado principalmente nos valores de RMSEP e Rp, os melhores modelos PLS foram desenvolvidos com o uso dos espectros NIR com correção MSC e transformação com a derivada primeira de Savitsky-Golay, pois apresentaram menores valores de RMSEP e maiores coeficientes de correlação, em especial para o modelo 1ª Derivada em janela de 5 pontos e MSC, que pode ter sido influenciado pelo efeito das técnicas de pré-processamento nos espectros NIR dos frutos de palmito-juçara.

Não foi realizada a validação externa dos modelos, pois a estes ainda serão inseridos os espectros NIR relativos aos demais experimentos previstos no projeto. Estes irão acrescentar informações no tocante à época de colheita, estágio de maturação e locais de produção, sendo estas informações de grande importância para melhorar a acurácia e robustez dos modelos. Do mesmo modo, a validação externa foi prevista para ser feita no último experimento com amostras de frutos oriundos do Estado do Pará, sendo esta imprescindível para a validação final dos modelos, segundo as recomendações da American Society for Testing Materials (ASTM).

FUTURO E CONCLUSÕES

A viabilidade da espectroscopia NIR em medir atributos de qualidade de frutas e hortaliças foi demonstrada para vários produtos. A alta velocidade de aquisição dos modernos espectrofotômetros NIR com arranjo de diodo que comumente tem um tempo de integração abaixo de 100 milissegundos (ms) em combinação com técnicas multivariadas poderosas, tais como a PLS, tem finalmente permitido as classificadoras on-line utilizarem atributos de qualidade, ao invés de aparência externa.

Todavia, a chance de sucesso na implementação desta tecnologia depende de vários fatores, tais como: acurácia dos modelos baseados em grandes bases de dados que incluam diferentes pomares, condições climáticas, estações do ano, condições operacionais, rodutividade (técnicas adequadas de pré-processamento).

Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA et al., 2011a; 2011b; 2011c) demonstraram a viabilidade de se utilizar a espectroscopia NIR para classificar frutos de açaizeiro e palmito-juçara quanto ao teor de antocianina. Porém, o fator mais importante para o sucesso de um sistema on-line de classificação de frutos e hortaliças é a sua capacidade de agregar valor ao produto. Somente quando os consumidores forem capazes de pagar valores maiores aos produtos em função, por exemplo, do teor de antocianina, é que as casas de embalagens e/ou indústrias terão a intenção de adquirir linhas de classificação com sensores NIR, e assim mudarem seus sistemas de controle de qualidade, que atualmente são quase que exclusivamente baseados na aparência externa.

Referências

- AGATI, G.; CEROVIC, Z. G. Non-destructive monitoring of fruit anthocyanins of chlorophyll fluorescence spectroscopy. In: INFORMATION AND TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FRUIT AND VEGETABLE PRODUCTIONS – FRUTIC, 5., 2005, Montpellier. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2005. 1 CD-ROM.
- ALOMAR, D.; MONTERO, R.; FUCHSLOCHER, R. Effect of freezing and grinding method on near-infrared reflectance (NIR) spectra variation and chemical composition of fresh silage. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v. 78, n. 1-2, p. 57-63, 1999.
- BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. Determination of the total unsaturation in vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration. **Vibr. Spectrosc.**, [S. l.], v. 26, p. 99-105, 2001.
- BELLON-MAUREL, V. **Application de la spectroscopie proche infrarouge au controle en ligne de la qualite des fruits et legumes**. 1992. These (Doctorat) - l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992.
- BIRTH, G. S.; DULL, G. G.; RENFROE, W. T.; KAYS, S. J. **Journal American Society for Horticultural Science**, [S. l.], v. 110, p. 297, 1985.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy a rapid response analytical tool. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 4, p. 240-250, 2002.
- BOBBIO, F. O.; DRUZIAN, J. I.; ABRÃO, P. A.; BOBBIO, P. A.; FADELLI, S. Identificação e quantificação das antocianinas do fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*) **Mart Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 388-390, 2000.
- BRASIL. Instrução normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Estabelece o regulamento técnico para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para a polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Seção 1, n. 6, p. 54-58.
- BRERETON, R. G. Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. **Analyst**, London, v. 125, p. 2125-2154, 2000.
- BRITO, E. S.; ARAÚJO, M. C. P.; ALVES, R. E.; CARKEET, C.; CLEVIDENCE, B. A. Anthocyanins Present in Selected Tropical Fruits: Acerola, Jambolão, Jussara, and Guajiru. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 23, p. 9389-9394, 2007.
- BUTZ, P.; HOFMANN, C.; TAUSCHER, B. **J. Food. Sci.**, v. 70, p. 131, 2005.
- CLARK, C. L.; MCGLONE, V. A.; JORDAN, R. B. Detection of Brownheart in 'Braeburn' apple by transmission NIR spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 87-96, 2003a
- CLARK, C. L.; MCGLONE, V. A.; REQUEJO, C.; WHITE, A.; WOOLF, A. B.

Postharvest Biology and Technology, Amsterdam, v. 29, p. 300, 2003b.

COISSON, J. D.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M. *Euterpe oleracea* juice as a functional pigment for yogurt. **Food Research International**, Barking, v. 38, n. 8-9, p. 893-897, 2005.

CONFALONIERI, M.; FORNASIER, F.; URSINO, A.; BOCCARDI, F.; PINTUS, B.; ODOARDI, M. The Potential of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy as a Tool for the Chemical Characterisation of Agricultural Soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 9, n. 2, p. 123-131, 2001.

DAVIES, A. M.; GRAND, A. Review: Near infra-red analysis of food. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 191-207, 1987.

FONTANELI, R. S.; SCHEFFER-BASSO, S. M.; DURR, J. W.; APPELT, J. V.; BORTOLINI, F.; HAUBERT, F. A. Predição da composição química de bermudas (*Cynodon* spp.) pela espectroscopia de reflectância no infravermelho proximal. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 4, p. 838-842, 2004.

GALLORI, S.; BILIA, A. R.; BERGONZI, M. C.; BARBONSA, W. L. R.; VINCIERI, F. F. Polyphenolic Constituents of Fruit Pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí palm). **Chromatographia**, New York, v. 59, n. 11-12, p. 739-743, 2004.

GITELSON, A. A.; MERZLYAK, M. N. Signature Analysis of Leaf Reflectance Spectra: Algorithm Development for Remote Sensing of Chlorophyll. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 148, n. 3-4, p. 494, 500, 1996.

GUTHRIE, J. A.; WALSH, K. B. Avaliação não-invasiva de abacaxi e qualidade dos frutos de manga utilizando infravermelho próximo espectroscopia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v. 37, n. 3, p. 253-263, 1997.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise multivariada de dados**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. p. 23-29.

HERSHEL, W. **Phill Trans. Roy. Sco. London**, Part II, 255, 1800a.

HERSHEL, W. **Phill Trans. Roy. Sco. London**, Part II, 284, 1800b.

HSIEH, C.; LEE, Y. **Trans. ASAE**, St Joseph, v. 21, p. 1039, 2005.

IADEROZA, M.; BALDINI, I. S. D.; BOVI, M. L. A. Anthocyanins from Fruits of Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.). **Tropical Science**, London, v. 32, p. 41-46, 1992.

KAWANO, S. **Journal of the Japanese society for horticultural Science**, Tokyo, v. 67, n. 2, p. 176-179, 1998.

LAMMERTYN, J.; NICOLAI, B.; OOMS, K.; DE SMEDT, V.; DE BAERDEMAEKER, J. **Trans. Asae**, St Joseph, v. 41, p. 1089, 1998.

LICHTENTHALER, R.; RODRIGUES, R. B.; MAIA, J. G. S.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. **International journal of food Science and nutrition**, v. 56, p. 53, 2005.

LIN, S. S. **Revista brasileira de sementes**, Barsília, DF, v. v. 8, p. 57, 1988.

MCCLURE, W. F. Near-Infrared spectroscopy the giant is running strong. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 66, n. 1, p. 43A-53A, 1994.

MEHINAGIC, E.; ROYER, G.; SYMONEAUX, R.; BERTRAND, D.; JOURJON, F. Prediction of the sensory quality of apples by physical measurements. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 257-269, 2004.

MELLO, C. A. **Redes neurais e técnicas de pré-processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo**. 1988. 147 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.

MEZLYAK, M. N.; GITELSON, A. A. Why and What for the Leaves Are Yellow in Autumn? On the Interpretation of Optical Spectra of Senescing Leaves (*Acerplatanoides* L.). **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 145, n. 3, p. 315-320, 1995.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. C. Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS. Determination of protein in raw coffee by NIR spectroscopy and regression PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, p. 25-31, 2005.

NAZAROV, I.; WAMPLE, R. L.; KAYE, O.; SANTOS, A. O.; GOULART, K. Near infrared laboratory on shoulder portable NIR solution. In: INFORMATION AND TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FRUIT AND VEGETABLE PRODUCTIONS – FRUTIC, 5., 2005, Montpellier. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2005. 1 CD-ROM.

NICOLAÏ, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Non-destructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 46, n. 2, p. 99-200, 2007.

NORRIS, K. H.; HART, J. R. In: WEXLER, A. (Ed.) **Principles and methods of measuring moisture in liquids and solids**. Nova York: Reinhold, 1965. P. 19-25.

OSBORNE, B. A.; RAVEN, J. A. **Biology review**, [S. l.], v. 61, p. 1, 1968.

OTTO, M. **Chemometrics**. Weinheim: Wiley, 1999.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, Barking, v. 40, n. 5, p. 620-628, 2007.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy. *Journal of brazilian chemistry society*, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PAULA, J. E. de. Anatomia de *Euterpe oleracea* Mart. (Palmae da Amazônia). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 5, n. 3, p. 265-278, 1975.

POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural and Food**

Chemistry, Easton, v. 52, n. 6, p. 1539-1545, 2004.

QUALITY for research and development and nonroutine analysis. 1st ed. [S. l.]: EURACHEM/CITAC, 1998. Work group.

RICHTER, T.; FUKSHANSKY, L. Optics of a Bifacial Leaf: 1. A Novel Combined Procedure for Deriving the Optical Parameters. **Photochemistry and Photobiology**, Oxford, v. 63, n. 4, p. 507-516, 1996.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, London, v. 92, n. 2, p. 235-254, 2005.

ROY, S.; ANANTHESWARAN, R.; SHENK, J.; WESTERHAUS, M.O. BEELMAN, R. Determination of moisture content of mushrooms by Vis—NIR spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 63, n. 3, p. 355-360, 1993.

SCAFI, S. H. F.; PASQUINI, C. Identification of counterfeit drugs using near-infrared spectroscopy. **Analyst**, London, v. 126, n. 12, p. 2218-2224, 2001.

SCHAUSS, A. G.; WU, X.; PRIOR, R. L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G. S.; HART, A. N.; SHANBROM, E. Antioxidant Capacity and Other Bioactivities of the Freeze-Dried Amazonian Palm Berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 22, p. 8604-8610, 2006.

SCHMILOVITCH, Z.; MIZRACH, A.; HOFFMAN, A.; EGOZI, H.; FUCHS, Y. Determination of mango physiological indices by near-infrared spectrometry. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 19, n. 3, p. 245-252, 2000.

SILVA, M. G. C. P. C.; BARRETTO, W. S.; SERODIO, M. H. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 18., 2004, Florianópolis. **Anais...** [S. L.]: SBF, 2004, 1CD-ROM.

SIMON DE SOUZA, J. FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: dosagem por regressão multivariada. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 42, n. 3, p. 437-445, 2006.

SLAUGHTER, D. C.; CAVALETTO, C. G.; GAUTZ, L. D.; PAULL, R. E. Non-destructive determination of soluble solids in papayas using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 7, n. 4, p. 223-228, 1999.

SUCO de açaí contamina 25 pessoas com doença de chagas no AM. Folha de São Paulo, São Paulo, 05 maio 2007. Cotidiano. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u135029.shtml>>. Acesso em: 02 jun. 2007.

TEIXEIRA, G. H. A.; KASSIO, M. G. L. PESSOA, D. C.; LOPES, V. G. Determinação de antocianina total em frutos íntegros de açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) e de palmiteiro-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) por meio da... In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PÓS-COLHEITA, 3, 2011, Nova Friburgo. 2011b.

TEIXEIRA, G. H. A.; PESSOA, J. D. C.; LOPES, V. G.; MODOLO, V.; PIVETTA,

K. F. L. *Differences in total anthocyanin content of açaí (Euterpe oleracea Mart.) and juçara (Euterpe edulis Mart.) fruits by cluster analysis*. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, 8., 2011, Ribeirão Preto. **New trends in pharmaceutical sciences: proceedings**. Ribeirão Preto: Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, 2011a. 1 CD-ROM.

TEIXEIRA, G. H. A.; PESSOA, J. D. C.; PASQUINI, C.; LOPES, V. G. Nondesctructive determination of total anthocyanin in brazilian palm fruits (açaí *Euterpe oleracea* Mart., and juçara *Euterpe edulis* Mart.) by means of NIR spectroscopy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, 15, 2011, Cape Town. [S. l.: s. n.], 2011c.

TIPPARAT, P.; LAPANANTNOPPAKUM, S.; JAKMUNEE, J.; GRUDPAN, K. Determination of ethanol in liquor by near-infrared spectrophotometry with flow injection. **Talanta**, London, v. 53, n. 6, p. 1199-1204, 2001.

TUCKER, G. A. Introduction. In: SEYMOUR, G. B.; TAYLOR, J. E.; TUCKER, G. A. **Biochemistry of fruit ripening**. Cambridge: Chapman e Hall, 1993. p. 2.

ULRICH, S.; WOLTER, F.; STEIN, J. M. Molecular mechanisms of the chemopreventive effects of resveratrol and its analogs in carcinogenesis. **Molecular Nutrition and Food Research**, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 452-461, 2005.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 259-266, 2007.

VASCONCELOS, M. A. M. et al. **Açaí**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2005.

VOGELMANN, T. C. Plant Tissue Optics. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 44, p. 231-251, 1993.

WALSH, K. B. Commercial adoption of technologies for fruit grading, with emplasis on NIRS. In: INFORMATION AND TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FRUIT AND VEGETABLE PRODUCTIONS – FRUTIC, 5., 2005, Montpellier. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2005. 1 CD-ROM.

WETZEL, D. L. Near-Infrared reflectance analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, n. 12, p. 1165A-1176A, 1983.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near-Infrared Technology**. 2nd ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemistry, 2001.

WILLS, R.; MCGLASSON, B.; GRAHAM, D.; JOYCE, D. **Postharvest: an introduction to the physiology & handling of fruit, vegetables & ornamentals**. Sydney: UNSW Press, 1998.

A POLPA

5. PROCESSANDO O AÇAÍ COM QUALIDADE

André Colson Schwob

INTRODUÇÃO

Existe um consenso mundial de que o açaí reúne uma combinação única de substâncias ativas e nutrientes, como ácidos graxos, polifenóis e antocianinas. Para que os produtos derivados do açaí sejam valorados pelo mercado, é necessário observar pelo menos dois aspectos: (i) que os procedimentos e tecnologias utilizados mantenham os níveis iniciais dessa combinação (ii) e que sejam garantidos os critérios de qualidade desejados pelo consumidor.

Neste capítulo, pretende-se apresentar um embasamento tecnológico e recomendações para o processamento, de modo a obter melhor rendimento em termos de substâncias ativas e garantir determinado nível de qualidade. Entendemos que melhores rendimentos e maiores níveis de qualidade implicam em melhores margens de comercialização.

O capítulo apresenta também o resultado de uma pesquisa historiográfica sobre o desenvolvimento da despulpadora de açaí de eixo vertical, baseada em entrevistas com um artesão que aprendeu com o inventor desse instrumento.

UM POUCO DE HISTÓRIA

Na falta de documentação formal, recorreu-se à memória de várias pessoas do Nordeste paraense que mantinham íntimo contato com os métodos tradicionais de manuseio do fruto. O processo de despulpamento é resultado do desenvolvimento ao longo de séculos, desde uma época de escassez generalizada de raízes e caça para alimentação. Há aproximadamente 800 – 1000 anos, uma tribo indígena habitante do baixo Amazonas, próxima à Ilha de Marajó, teve que usar os frutos de uma palmeira muito abundante na margem dos rios para saciar sua fome, conforme sugere a lenda do Açaí. Naquela época, raspar a polpa com os dentes era um método pouco eficiente, pois a quantidade de polpa em cada fruto era diminuta, mas foi o primeiro passo para os desenvolvimentos seguintes.

Certamente após vários tropeços, seguiu-se o processo usado ainda hoje em locais sem acesso à energia e longe dos centros urbanos: deixar os frutos amolecendo (absorvendo água) dentro de um alguidar (recipiente de barro, Figura 1a) para depois amassá-los e despulpá-los usando um par de peneiras de fibra natural (Figura 1b). A peneira mais grossa (também chamada de caroeira) permitia deixar o caroço limpo (sem polpa) e também passar a massa do açaí para a peneira de baixo. Essa peneira, mais fina, usando-se bastante água, retia a borra dura e abrasiva (esclerênquima; ver capítulo 3) deixando passar a polpa comestível.

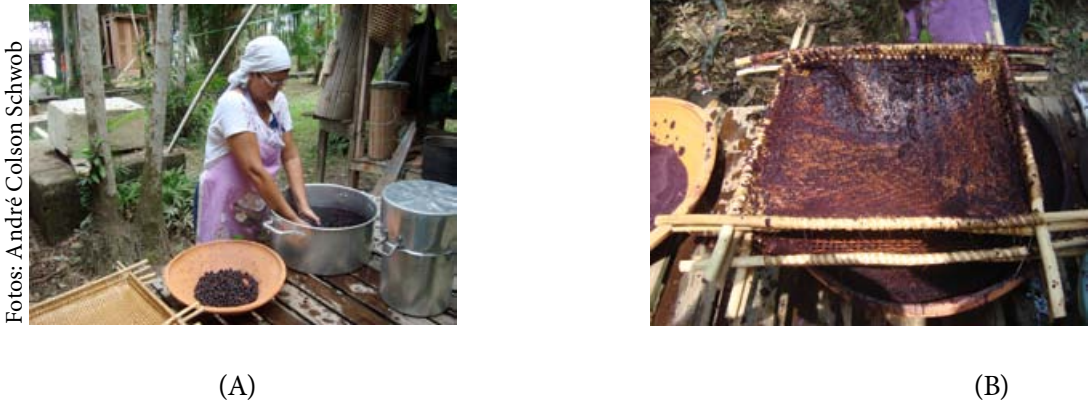


Figura 1. Amassando Açaí

As mãos da amassadeira ficavam bem manchadas de roxo, o que obrigava uso de sabão grosseiro acrescido de algumas gotas de leite de Caxinguba (*Ficus spp.*) para fazer espuma e facilitar a limpeza. Outra forma de limpeza era passar sabão nas mãos e esfregá-las com folhas de mamoeiro. Mesmo assim, era preciso fazer uso de tesouras de ponta para completar a limpeza. Além dessas, existem outras soluções caboclas para solucionar as questões do dia a dia. A bebida resultante podia ser concentrada ou diluída conforme a abundância ou escassez dos frutos no momento da coleta. Quando o pessoal da casa era informado que seria difícil conseguir frutos para a refeição do dia seguinte, uma parte da bebida era estocada em garrafas de litro fechadas e penduradas dentro da água guardada em jarros imensos que eram a reserva de água potável da casa. Por serem de barro, os jarros mantinham a bebida

alguns graus abaixo da temperatura ambiente, prolongando a validade do açaí até o café da manhã do dia seguinte.

Em meados da década de 1950, apareceu uma inovação importante na forma da despulpadora manual de eixo vertical, que facilitou sobremaneira a tarefa de despulpamento do açaí. Tratava-se de máquinas verticais feitas de madeira, segundo pesquisa do autor, que foram inventadas por Almerindo Pinheiro, carpinteiro de profissão, residente na margem do rio Tijuquaquara, no município de Muaná, PA, que desenvolveu um sistema de ferramentas que podemos chamar de formões curvos (em arco de círculo) para escavar um tubo com 17 cm de diâmetro interno. Ele selecionava um pedaço de tronco de Cumaru (*Dipteryx odorata*) de modo a que a cavidade ou furo resultante tivesse cerca de 35 cm de profundidade, o que resultava em um volume interno de 7 litros, o suficiente para bater um terço de lata de frutos¹. No centro desse cilindro de madeira, girava um eixo quadrado (de Sucupira ou Massaranduba) com hastes transversais, também chamado de batedor. Esse eixo, munido de manivela, apoiava-se em um mancal simples no meio da peneira, situada no fundo do cilindro e fabricada a partir de um disco de lata ou de alumínio perfurado com um punção manual. A peneira filtrava o suco, de modo que os caroços e as partículas duras da borra ficassem retidos nela. O eixo era centrado na parte superior por uma barra de madeira que se encaixava no corpo da máquina. Na medida em que a manivela era girada, as hastes movimentavam os frutos, que eram atritados entre si, despulpando-os. Apesar da operação ainda ser manual, o desenvolvimento foi um sucesso: as mãos e a unhas não ficavam mais manchadas.

O Sr. José Ferreira Maués, hoje aposentado e com mais de 70 anos, residente na cidade de Muaná, foi um dos que aprenderam a fabricar essa máquina com o inventor original, por volta de 1955, e transmitiu esse conhecimento aos seus filhos e outros parentes próximos, tendo, segundo ele, fabricado cerca de 2.288 unidades quando ainda estava na ativa. Essas máquinas manuais ainda são fabricadas por encomenda para serem usadas em locais sem energia elétrica e também como peça decorativa (Figura 2).



Figura 2. Batedeira vertical de açaí fabricada em madeira.

¹ A “lata” é uma medida clássica no interior do Pará e corresponde exatamente ao volume de uma lata de querosene, ou de margarina: 18 litros ou 5 galões. Para o transporte dos frutos, a medida tradicional mais usada é o “paneiro” ou “rasa” que é feito de fibras de Jacitara ou de Arumã trançadas. Este paneiro é usado para carregar açaí na cabeça ou no ombro e cujo volume acabou sendo de certa forma padronizado, correspondendo a 2 latas.

Por volta de 1975, começaram a aparecer as primeiras “máquinas de açaí”, fabricadas em chapa de aço, equipadas com motores elétricos e que se tornaram uma espécie de paradigma cultural, mas que, no início, foram objeto de rejeição, porque amargava o sabor do açaí. Até os batedores aprenderem que bastava limitar o tempo de batida para que o tanino do caroço não fosse incorporado à bebida.

Essa situação perdurou até o final dos anos 90, quando o sucesso do açaí, primeiro entre os lutadores de jiu-jitsu da academia Grace (Rio de Janeiro) e depois entre os surfistas no Rio de Janeiro, criou um mercado que exigia um processamento em lotes maiores e criou condições para que, pelo menos um processador, a Cooperativa Agrícola de Tomé-Açu (CAMTA), fundada por imigrantes japoneses, desenvolvesse, em conjunto com um tradicional fornecedor de equipamentos para indústria de polpas de frutas, situado em São Paulo, um sistema de processamento de alta produção que incluía: esteira de seleção, lavador por jatos de água de alta pressão, tanque de amolecimento, despulpadora de 3 estágios, pasteurizador tubular e embaladeira. A ideia do processamento contínuo do açaí surgiu por volta de 1997, a partir de discussões entre os engenheiros Xavier Palácios e Fabiano dos Santos Souza, quando ambos trabalhavam na firma Amafrutas Ltda, com o objetivo de poder processar volumes maiores com qualidade e preço competitivo para atender ao mercado crescente. Mas a ideia só foi posta em prática quando o engenheiro Fabiano transferiu-se para a CAMTA, em 1999, e refinou o projeto com a firma ETAL, de São Paulo. Na safra de 2001, o sistema já estava operacional e demonstrou seu valor. Assim, nasceu a indústria de processamento de açaí para o mercado interno e exportação.

O equipamento assim desenvolvido tem uma característica muito interessante: é o resultado do confronto da tecnologia europeia tradicional de despulpadores com eixo horizontal acrescido de um primeiro estágio de eixo vertical, herança cultural da abordagem paraense de processamento do açaí. Hoje, existem várias indústrias oferecendo despulpadoras de 2 e 3 estágios de eixo horizontal para açaí.

Apesar do apego cultural, a despulpadora com eixo vertical, pela sua construção, induz fluxos internos de circulação de frutos do tipo fluidizado em vórtices, o que não ajuda o despulpamento e eleva a temperatura em cerca de 15°C, além de emulsionar o produto durante os 3 minutos de operação, o que não é desejável em algumas aplicações. A despulpadora de frutas clássica de eixo horizontal, por sua vez, permite processar o açaí em menos tempo (aproximadamente 1 minuto) e com isso formar menos emulsão, induzindo um menor aumento de temperatura, o que confere maior durabilidade ao produto.

UM FRUTO SINGULAR

O fruto do açaizeiro possui características anatômicas e fisiológicas peculiares² que devem ser levadas em consideração para a obtenção de um produto de qualidade:

O pericarpo que recobre a semente do açaí é muito fino, da ordem de 1 a 2 mm de espessura, o que equivale a cerca de 25% da massa fresca do fruto. O teor de água do pericarpo é da ordem de 6% (PESSOA et al., 2010), e da semente é da ordem de 32% a 45% (MARTINS et al., 2009a);

2 Ver capítulo 3 (Anatomia e ontogenia dos frutos do açaizeiro: Aspectos estruturais e microquímicos)

A massa restante, além do pericarpo, contém carboidratos, fibras e ácidos graxos (MARTINS et al., 2009b; FREITAS, 2010);

O fruto apresenta ainda duas outras características morfológicas dignas de menção:

- a polpa está ligada ao caroço por uma rede de canais fibrosos muito resistentes (RIBEIRO, 2010).
- Além disso, a ferida apical que fica aberta após a debulha (separação do fruto do cacho onde ele foi originado) é consideravelmente grande em relação à superfície total do fruto, o que cria um risco adicional de contaminação.

O processo respiratório do fruto, após a coleta do cacho e debulha, se acelera com consequências importantes:

- O fruto perde muita água nas 24 horas seguintes à sua coleta;
- No tratamento pós-colheita empregado na maior parte da produção atualmente, boa parte dos frutos inicia reações de fermentação e de rancificação das gorduras que reduzem a vida útil do fruto;
- Dez horas após a colheita, o fruto já perdeu, em média, cerca de 20% das antocianinas originais.

PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO AÇAÍ

O produto básico de processamento do fruto é a polpa, classificada pela Instrução Normativa nº1 (BRASIL, 2000), em função do teor de matéria seca: fino (até 11%), médio (11% a 14%) e o grosso (acima de 14%). A polpa com teor de sólidos entre 8 e 12% responde hoje a 90% do mercado.

A partir da polpa, são obtidos os demais produtos, como o açaí clarificado³, no qual não há sólidos suspensos. O clarificado concentrado permite reduzir os volumes transportados, mas sofre restrição de todos os fabricantes de sucos e bebidas que utilizam a menção NFC (Not From Concentrate), tendência que está cada vez mais forte nos nichos de suco de qualidade. O clarificado é o produto ideal para a indústria de bebidas porque não contém partículas, podendo passar pelos tubos capilares de enchimento e pasteurização sem obstruí-los. O óleo de açaí é usualmente obtido da sobra do processo de clarificação.

Os *mix* são bebidas mistas de açaí e outros sucos e ganham cada vez mais espaço nos mercados porque facilitam a apresentação de um suco desconhecido ao consumidor. Ex: laranja (conhecida) com açaí (desconhecido). O uso do xarope nos *mix* também aumenta o tempo de prateleira e a atratividade.

Note-se que, no tocante aos produtos desidratados, existe uma ampla gama de processos, como liofilização, atomização (*spray-drier*), secagem com filtro pré-capa a vácuo (*drum-dryer*), desidratação a vácuo, entre outros, cada processo privilegiando a obtenção ou manutenção de uma característica no produto final.

3 A diferença entre extrato e clarificado é o processo de obtenção. O extrato é obtido do fruto e o clarificado é a solução aquosa obtida da filtração da bebida.

Além dos produtos descritos nessa seção, há dezenas de variações e subprodutos, cuja descrição escapa ao escopo deste capítulo (Figura 3).

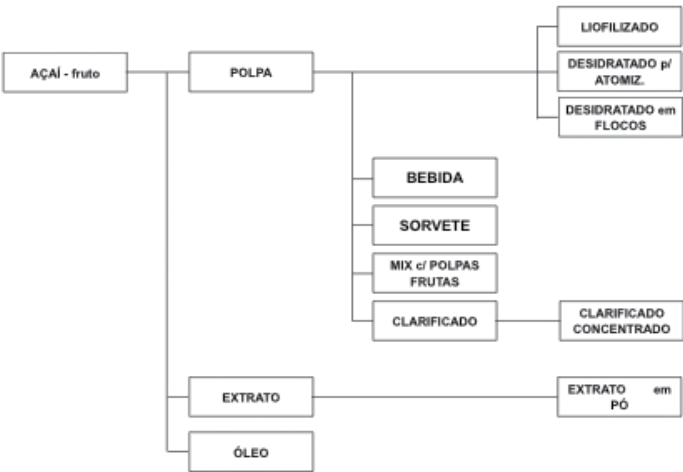


Figura 3. Produtos e subprodutos do açaí

QUALIDADE NAS ETAPAS DE MANUSEIO E PROCESSAMENTO DO FRUTO

Qualidade é como a imagem de um quebra-cabeça, onde cada peça contribui para concretizar o que o consumidor espera receber ou encontrar no produto que adquire. Para garantir a qualidade na cadeia de produção do açaí, cada etapa deve ser considerada unitariamente, avaliando suas consequências e contribuições para o produto final. Em uma abordagem mais poética, para garantir a qualidade, ajuda colocar-se no lugar do fruto ou da polpa, imaginar o que pode acontecer em cada etapa e criar soluções para prevenir os possíveis danos.

Além de manter o foco na qualidade esperada, é preciso ainda minimizar as perdas que ocorrem em cada etapa e compatibilizar o custo de produção com o preço que o mercado está disposto a pagar.

A Figura 4 apresenta o que se poderia chamar de fluxograma “canônico” da cadeia de produção do Açaí. Como pode ser observado, não existe nenhuma etapa de processamento com o objetivo de eliminação de microrganismos patogênicos e/ou inativação das enzimas existentes na polpa, o que contribui para a redução da segurança do alimento e das propriedades alimentícias, mesmo de polpas congeladas.

Aproximadamente 95% de todo açaí vendido nos mercados nacional e internacional segue, em linhas gerais, o fluxograma da Figura 4. Isso se aplica, portanto, ao açaí consumido em Belém, o maior mercado consumidor de açaí no mundo: aproximadamente 60% de todo açaí consumido. As etapas de produção da polpa que abastece esse mercado, por questões culturais e sociais, são pouco tecnificadas e, em muitos casos, não atendem aos requisitos

de segurança alimentar exigidos pela legislação para outros alimentos líquidos como, por exemplo, o leite. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e o Ministério Público estão desenvolvendo um mecanismo de consultas mútuas com o Ministério da Agricultura de modo a resolver essa incoerência em termos de saúde pública: “Por que se permite que o açaí vendido em Belém não atenda aos requisitos mínimos de sanidade exigidos no Brasil para as outras frutas?”.

A polpa oferecida ao mercado nacional diferencia-se da polpa consumida na Região Norte apenas pelo teor de sólidos, e também não é controlada pelas autoridades responsáveis. O resultado é um produto de qualidade muito variável e duvidosa: em relação à carga de microrganismos patogênicos e de aditivos (não permitidos) para “correção” da cor e do teor de sólidos.

Escolha e coleta dos cachos -> Debulha -> Transporte ->
Recebimento e pesagem -> Ventilação ou peneiramento ->
Lavagem e sanitização -> Amolecimento -> Despulpamento -> Embalagem ->
Congelamento -> Armazenagem

Figura 4. Fluxograma atual.

No mercado internacional, a polpa de açaí deve se adequar aos mesmos critérios de qualidade a que estão sujeitos os demais frutos e polpas, o que levou a um processamento mais cuidadoso, de modo a poder garantir níveis de qualidade mínima para o produto, e certa constância entre lotes.

Baseado nesses requisitos derivados de várias auditorias de qualidade efetuadas por organizações de outros países que enfocaram os processadores mais importantes, foi desenvolvido o fluxograma que entendemos como mais adequado ao processamento do fruto do açaizeiro para obtenção da polpa, apresentado na Figura 8 e examinado em maior detalhe a seguir.

Escolha e coleta dos cachos -> Debulha -> Transporte ->
Recebimento e pesagem -> Peneiramento -> Seleção manual ->
Lavagem e sanitização -> Branqueamento -> Amolecimento ->
Despulpamento -> Homogeneização -> Pasteurização -> Embalagem a frio ->
Congelamento rápido a -35°C -> Armazenagem a -18°C

Figura 5. Fluxograma ideal.

ESCOLHA DOS CACHOS – Observar a coloração dos frutos no cacho em cada estipe do açaizeiro, observando a presença de cachos secos ou frutos verdes que podem descaracterizar o sabor do produto final.

COLETA DOS CACHOS – É recomendável uma completa higiene corporal antes de iniciar a colheita, mas o ambiente das matas de várzeas alagadas torna isso supérfluo. A ênfase deve ser de prevenir o contato dos frutos no solo da mata. Para isso, poderiam ser usados folhas ou lençóis plásticos limpos que depois seriam reciclados, o que poderia ser divulgado como um critério adicional de qualidade nas ações de marketing. Esse procedimento visa evitar principalmente a contaminação por dois microrganismos encontrados no solo: *Bacillus cereus* e *Clostridium botulinum*.

DEBULHA – Recomenda-se utilizar um pente de aço inox para aumentar a eficiência de debulha e evitar que as mãos toquem nos frutos.

TRANSPORTE – Os frutos debulhados deveriam ser transferidos para “basquetas” plásticas (derivado de *basket* = cesto em inglês) do tipo “caixa modelo Embrapa” ou modelo CN-60, previamente lavadas e sanitizadas antes de serem usadas. Atualmente, o mais comum é o transporte em cesto de fibra vegetal trançada (paneiro), que é mais ergonômico para o carregamento e transporte a pé até a margem do rio, transferência para os pequenos barcos fluviais, e, posteriormente, destes para as feiras.

A maior parte dos frutos coletados em matas de várzeas é submetida a duas ou três etapas de manuseio em modais diferentes: a pé, em barcos e caminhões. O uso das basquetas plásticas nos caminhões já é padrão devido à facilidade de empilhamento e amarração. Além disso, as basquetas permitem alguma ventilação dos frutos, o que diminui o aumento normal da temperatura do açaí durante a pós-colheita. Por outro lado, também permite a entrada da poeira das estradas vicinais em terra. Quando o caminhão é coberto por uma lona para proteger a carga da chuva, a temperatura da carga pode aumentar em torno de 6°C.

Quando o açaí é transportado em paneiros dentro de pequenas embarcações fluviais, há o risco de o fruto entrar em contato com resíduos de óleo e água depositados no fundo do barco. Ademais, essas embarcações são usadas também para transporte de outras mercadorias, como animais, o que aumenta o risco de contaminação por patógenos.

Em embarcações de porte médio (para algumas toneladas), os cestos são empilhados impedindo a ventilação e provocando o aumento da temperatura, o que acelera o metabolismo dos frutos e a expiração de CO₂. Esse ambiente e a lâmpada acesa, normalmente pendurada sob a tolda do barco, atraem insetos da família *Reduviidae*, em especial os gêneros *Triatoma*, *Rhodnius* e *Panstrongylus*, vetores do *Trypanosoma cruzi* causador da tripanosomíase humana (mal de chagas). A alternativa encontrada foi transportar os cestos entre barras de gelo, o que também deveria aumentar a vida útil do fruto. Essa solução, entretanto, resseca os frutos das camadas superiores da pilha e hidrata os frutos que entram em contato com a água do gelo fundido no piso do barco (PESSOA; SILVA, 2007). Ao ficar em contato por mais de 30 minutos com a água, a epiderme dos frutos começa a romper, o que extravasa os hidrossolúveis do fruto e facilita a contaminação por patógenos.

O contato com o fundo do barco, o transporte por carregadores sem equipamentos de proteção adequados e o contato com o piso das feiras promovem um crescimento exponencial da carga microbiológica que tem impacto negativo na vida útil e na qualidade sanitária do alimento.

Das etapas do fluxo de produção (Figura 8), o transporte é a que mais impacta a perda das características funcionais e deveria, portanto, ser objeto de estudos detalhados para o

desenvolvimento de procedimentos alternativos.

RECEPÇÃO & PESAGEM – Os frutos entregues em basquetas plásticas são pesados para conferência das quantidades entregues ao mesmo tempo em que é feita a inspeção inicial de qualidade, na qual devem ser observados: o estágio de maturação, indícios de fermentação, grau de umidade, presença de frutos verdes ou danificados, presença de sujeira e corpos estranhos. Basta uma pequena quantidade de frutos danificados ou verdes para alterar significativamente as características organolépticas da polpa.

PENEIRAMENTO OU VENTILAÇÃO – operação essencial para eliminação de sujidades soltas, galhos e flores que podem contaminar o produto final.

SELEÇÃO MANUAL – Os frutos são espalhados sobre uma grade em uma mesa de seleção para retirada manual das sujidades e impurezas maiores que passaram da etapa anterior. As menores caem através da grade. São também descartados frutos verdes, amassados, bicados ou “semi-comidos” por pássaros ou insetos.

LAVAGEM – A lavagem é realizada em tanque com solução aquosa de detergente orgânico ou neutro, e borbulhamento para aumentar a eficiência de remoção das sujidades aderidas à superfície dos frutos. A maior parte dos microrganismos contaminantes está presente naquelas sujidades que se desprendem da superfície do fruto e flutuam na solução aquosa graças à ação sequestrante e tensoativa do detergente. Por que não usar hipoclorito em solução para sanitizar os frutos? Como tem sido explicado há mais de 10 anos pelo pesquisador H. Rogez, (UFPA) a cobertura de cera natural que reveste os frutos é uma barreira que impede o cloro de eliminar os microrganismos alojados na epiderme do fruto. Além disso, o cloro, em contato com o fruto, tende a formar compostos organoclorados ou trihalometanos que se acumulam no organismo humano. Essas substâncias tem reconhecida ação cancerígena e mutagênica. Nota: **Após a lavagem com detergente deve ser feito um enxague adequado para eliminar os resíduos do detergente.**

BRANQUEAMENTO – Deve-se assegurar que os frutos permaneçam imersos em água quente, a 80°C, durante 10 segundos para uma redução significativa da carga microbiana e inativação parcial das enzimas POD (peroxidase) e PPO (polifenoloxidase), que degradam as antocianinas.

AMOLECIMENTO OU EMBEBIÇÃO – A imersão dos frutos em água morna (35 - 40°C) por 20 minutos (em média) facilita o desprendimento do pericarpo. Em temperaturas mais baixas, como a do ambiente, o tempo de imersão é maior para obter-se o mesmo resultado. Pessoa e Silva (2007) mostram a relação entre o tempo de imersão e a absorção de água pelo fruto em função da temperatura.

DESPOLPAMENTO MECÂNICO – O pericarpo dos frutos é retirado por um sistema mecânico com adição de água tratada, isenta de contaminantes físicos, químicos e biológicos. Essa operação eleva a temperatura da polpa em até 15°C devido ao atrito entre os frutos. Para compensar esse aquecimento, sugere-se usar água fria (10°C) para, pelo menos, manter a polpa à temperatura ambiente.

A maior parte dos sistemas mecânicos em funcionamento utiliza dois estágios de despulpamento: o primeiro com uma peneira com furos de 2 a 3mm de diâmetro para separar os caroços, e o segundo com uma peneira com furos de 500µm de diâmetro para separar os sólidos maiores (borra). No entanto, verifica-se que partículas um pouco acima dessa dimensão conseguem passar nesse segundo estágio, por isso a polpa deve passar pelo processo adicional de refino utilizando malhas de peneira com diâmetro de 300µm. Partículas acima desse tamanho entopem os equipamentos de reprocessamento e engarrafamento usados pelos clientes corporativos.

HOMOGENEIZAÇÃO – Sendo a etapa de despulpamento efetuada em bateladas ou de modo contínuo, não há como assegurar um teor constante de sólidos totais. Por isso, a polpa segue para o tanque homogeneizador onde, regularmente, é analisada e eventualmente corrigida para atender as especificações do cliente. Nessa etapa, também é adicionado o ácido cítrico na proporção adequada para garantir uma acidificação do produto, também de acordo com a especificação do cliente.

Recomenda-se que o tanque de homogeneização seja dotado de camisa de circulação de água gelada a 20°C e aletas estatoras internas para quebrar o vórtice que se cria com a movimentação do agitador. O vórtice impede uma mistura adequada do produto em todos os pontos do tanque. Deve-se observar que a temperatura da polpa não caia abaixo de 25°C, temperatura limite para o funcionamento adequado do pasteurizador.

PASTEURIZAÇÃO – A polpa é então exposta à temperatura de 85°C durante 30 segundos (tempo de retenção) para eliminação dos microrganismos patogênicos e inativação das enzimas, seguida de um resfriamento rápido.

O uso do tanque pulmão na saída do pasteurizador, devidamente fechado para evitar contaminações não previstas e encamisado com circulação de água gelada a 1°C, apesar de criar um ponto adicional de cuidados e atenção, é recomendado para minimizar o efeito das variações de vazão no pasteurizador: como danos mecânicos nos equipamentos e redução da qualidade do produto.

EMBALAGEM – O produto deve sair do pasteurizador a uma temperatura entre 6 e 8 °C e deve ser embalado sem contato com o ar ambiente em:

- Embaladeiras automáticas com sacos plásticos de volumes de 100 ml, 1 litro e 5 litros. Os sacos preenchidos são então dispostos em basquetas plásticas com aberturas para facilitar a circulação do fluido trocador de calor na Câmara ou Túnel de Congelamento.
- Bolsa ou “Liner” plástico em Nylon-Polipropileno atóxico com volume condizente com o do contentor rígido selecionado (balde ou tambor) e lacrado com tampa plástica específica para o bocal. É importante observar que o bico de alimentação deve ser posicionado inicialmente no fundo do balde (ou tambor) e subir de acordo com o nível de enchimento. Quando a vazão do pasteurizador for igual ou superior a 1500 L/h, recomenda-se usar um dispositivo de enchimento automático dotado de lança, de modo a minimizar as variações de peso líquido. Em todos os casos, deve-se efetuar o enchimento colocando-se o balde ou tambor sobre uma balança devidamente calibrada e tarada.

CONGELAMENTO RÁPIDO – O produto embalado é instalado em uma Câmara de Congelamento a -35°C por até 24 horas, até que todo o conteúdo esteja devidamente congelado. No caso de baldes e tambores, recomendam-se cuidados extras para evitar o “efeito iglu”, isto é, a formação de gelo nas paredes internas do tambor ou balde, o que retarda o congelamento da polpa. A quebra do gelo por meio de choque mecânico externo a cada oito horas é suficiente para resolver o problema.

ARMAZENAMENTO – O produto já congelado é levado para a Câmara Fria (-18°C), onde é estocado até a expedição ao cliente. As câmaras de congelamento e de estocagem devem ser equipadas com registradores de temperatura para assegurar que o produto tenha sido congelado e estocado de acordo com os parâmetros usuais da indústria. O tempo mínimo de estocagem usualmente aceito para produtos exportados é de 7 dias antes do embarque. Para facilitar o fluxo de produtos, sugere-se organizá-los na câmara fria na ordem: “o primeiro lote que entra é o primeiro lote que sai”.

EMBALAGEM SECUNDÁRIA – As polpas embaladas em sacos plásticos de 100 mL, 1 L ou 5 L devem ser unitizadas em caixas de papelão (mais indicado) ou sacos de rafia plástica (não recomendados) para a sua estocagem e transporte até o cliente final. A utilização deve impedir que os sacos tenham movimento relativo entre si. Após congelamento, as pontas dos sacos tornam-se cortantes e o deslocamento pode furá-los. Essa etapa deve ser feita na Antecâmara, à temperatura de 15°C, e o produto não deve passar mais de 30 minutos fora da Câmara de Estocagem.

Os baldes são eventualmente unitizados sobre pallets por meio de cintas plásticas e filme pré-esticado nos momentos que antecedem o seu carregamento nos containers refrigerados para transporte marítimo.

CONSIDERAÇÕES SOBRE OS EQUIPAMENTOS

Para manter a qualidade do fruto recomendamos uma linha de processamento contínua na qual as operações manuais sejam reduzidas ou eliminadas. Os equipamentos devem ser fabricados em aço inoxidável AISI 304 ou 316, exceto nas esteiras de taliscas que deslizam sobre trilhos laterais, onde o uso do aço tem um custo proibitivo. Nesse caso, as esteiras podem ser fabricadas preferencialmente em polietileno de alta densidade (PEAD) ou polipropileno (PP).

Lista de Equipamentos de uma Linha de Processamento de Açaí:

1. Peneirador
2. Mesa de seleção
3. Tanque de lavagem
4. Branqueador
5. Tanque de resfriamento
6. Tanque de amolecimento
7. Despulpadora 3 estágios
8. Tanque de homogeneização
9. Pasteurizador

- 10. Tanque Pulmão
- 11. Embaladeira
- 12. Câmara de congelamento
- 13. Câmara de estocagem
- 14. Antecâmara

PENEIRADOR

O uso de peneiras vibratórias causa sucessivas injúrias de pequena intensidade, mas não menos danosas. Lembremos que todos os impactos em frutos moles dão origem a injúrias e que estas disparam reações bioquímicas. Por isso, recomendamos:

- 1. Que o processo seja a seco para que os borrifos não “colem” a poeira nos frutos;
- 2. Que este equipamento seja rotativo, com grades em barras cilíndricas para evitar injúria aos frutos.
- 3. Com rosca interna ascendente para garantir que as impurezas não deslizem sobre a massa discreta de frutos e sejam levadas até a etapa seguinte de processamento (Figura 6).



Figura 6. Peneirador Rotativo.

MESA DE SELEÇÃO

Trata-se de uma mesa (Figura 7), cujo plano horizontal é constituído por uma grade de tubos ou barras de aço inoxidável e cujo fundo, disposto em forma de moega, permite recolher e dirigir as impurezas que passam pela grade para um cesto de coleta. Os frutos despejados pela etapa anterior (peneirador) se espalham sobre aquele plano e, após inspeção visual, os frutos são manualmente empurrados para a calha de saída que alimenta a operação seguinte (o lavador). Como a grade é constituída por barras cilíndricas

paralelas, isso permite que os frutos rolem facilmente sem causar injúria mecânica. É possível também substituir a mesa de seleção por uma esteira de seleção para diminuir o manuseio.



Figura 7. Mesa de Seleção.

TANQUE DE LAVAGEM

Trata-se de um tanque retangular com uma grade inclinada no fundo, para orientar o deslocamento dos frutos por gravidade, seguida de uma esteira de taliscas para transportar os frutos para o equipamento seguinte. A água do tanque, que recebe uma dosagem de detergente para facilitar a remoção das sujidades, é borbulhada por um compressor de ar e recirculada depois de filtrada. O tanque deve incluir também um separador na superfície da água para remoção dos corpos flutuantes.

BRANQUEADOR

O branqueador tem a função de submeter o fruto a uma temperatura pré-definida por tempo pré-determinado. Para isso, recomendamos um *layout* similar ao do peneirador, de modo a assegurar que o tempo de imersão em água a 80°C seja de 10 segundos. A geometria da rosca cilíndrica força a submersão dos frutos e, portanto, sua exposição à temperatura do banho. A água usada no branqueamento deve ser trocada periodicamente para evitar o

crescimento de microrganismos termófilos (35°C a 90°C), além de um termostato para garantir a manutenção de uma temperatura constante. É importante que logo após a saída do branqueador os frutos sejam rapidamente resfriados até a temperatura ambiente de modo a impedir que ‘cozinhem’, dificultando o despulpamento. Para isso, usa-se o Tanque de Resfriamento.

TANQUE DE RESFRIAMENTO

É um tanque idêntico ao tanque de lavagem, mas com volume maior para que a massa de água seja suficiente grande para reduzir a temperatura dos frutos sem alterar significativamente sua própria temperatura, que deve ser mantida entre 5°C e 10°C.

TANQUE DE AMOLECIMENTO

Equipamento usado para embebição dos frutos, o que facilita o despulpamento e aumenta seu rendimento. Recomendam-se tanques relativamente pequenos (e.g. 20 L) para melhor controlar a qualidade dos lotes. Nesse tanque, os frutos devem ser movimentados continuamente enquanto submersos em água entre 35°C e 40°C por no máximo 30 minutos (PESSOA; SILVA, 2007). Esses tanques em polietileno (material estável nessa faixa de temperatura) podem ser apoiados sobre esteiras de rolos fixos para facilitar a movimentação até o elevador de taliscas que alimenta a despulpadora. Caso necessário, pode-se acrescentar uma moega pequena e uma esteira de dosagem para assegurar uma alimentação constante para a despulpadora. *Nota:* Existem tanques automatizados onde os frutos dispostos em pequenos contentores perfurados imersos na água quente são movimentados linearmente, com controle de temperatura e tempo de imersão até passarem para a esteira de taliscas de alimentação da despulpadora. A opção será função de volume processado por jornada de trabalho.

DESPULPADORA DE 3 ESTÁGIOS

Baseado na indústria de polpas em geral e especificamente nos resultados obtidos com o açaí, é possível afirmar que a despulpadora de eixo horizontal é a mais adequada, tanto em termos de rendimento quanto de aumento de temperatura durante a etapa de despulpamento. Além disso, ela proporciona uma melhor separação dos resíduos, o que, em princípio, permite fazer um melhor recorte dos produtos finais.

Como o tempo de passagem do fruto por este tipo de equipamento é cerca de 2/3 mais rápido do que nas despulpadoras de eixo vertical, o aumento de temperatura nessa etapa é menor, o que é benéfico para a polpa. O ideal é usar água fria no despulpamento para compensar o aumento da temperatura e assegurar que a polpa possa ser mantida à temperatura ambiente.

Cada estágio de despulpamento produz um tipo de descarte que, em princípio, não deveriam ser misturados, pois cada um pode ter aplicações específicas e, portanto, valor comercial. O primeiro estágio separa o caroço, o segundo retira a maior parte da borra (esclerênquima do fruto) e o terceiro, o refinador (finisher), faz o corte das partículas acima

de uma dimensão especificada. Do primeiro estágio temos os caroços que podem ser compostados como adubo orgânico ou usados como combustível em fornos, por exemplo. A venda deste material resulta, atualmente, numa redução de 10% no custo da energia elétrica total de uma indústria de processamento de Açaí. Do segundo e terceiro estágios obtém-se a borra, bastante abrasiva, que pode ter uso como esfoliante cosmético.

TANQUE DE HOMOGENEIZAÇÃO

O tanque homogeneizador é utilizado para uniformizar o teor de sólidos do produto final, que pode ser resultado da mistura dos lotes de despulpamento em bateadeiras verticais, ou das variações durante um intervalo de tempo de funcionamento de uma bateadeira contínua.

O tanque deve possuir aletas estáticas verticais para desfazer o vórtice central que tende a girar acompanhando o agitador helicoidal, promovendo dessa forma a homogeneização do produto. O tanque deve ser encamisado com circulação de água gelada a 20°C e provido de indicador de nível e tampa superior com vedação adequada para retirada de amostras. Como a medida do teor de sólidos demanda de 5 a 10 minutos por amostra para ser concluída, e são necessárias pelo menos duas análises durante o enchimento do tanque para se obter um valor médio aproximado, recomenda-se que o volume de cada tanque seja equivalente à metade da capacidade horária do pasteurizador. Portanto, são necessários dois tanques, de modo que enquanto um deles está sendo cheio pelo produto saindo da despulpadora o outro está alimentando o pasteurizador.

PASTEURIZADOR

O pasteurizador é um equipamento central na instalação industrial de processamento de açaí, sua vazão é fixa e não pode ser modificada, sob risco de não cumprir sua função. Todos os demais equipamentos da planta industrial devem ser dimensionados em função da sua capacidade.

Os tipos de pasteurizador recomendados são:

Tubular de fluxo turbulento: a deformação em espiral da superfície interna da parede do tubo causa um movimento turbulento do fluido que permite a equalização da temperatura ao longo da sua seção transversal.

Quádruplo tubo concêntrico: é formado por quatro tubos concêntricos onde a polpa flui pelo tubo intermediário, sendo aquecida ou resfriada simultaneamente pelos tubos interno e externo.

Todos os pasteurizadores usados para açaí devem possuir uma Bomba de Deslocamento Positivo, devido à viscosidade da polpa. O estator dessas bombas é fabricado em borracha e se desgasta com a passagem das partículas abrasivas provenientes do parênquima dos frutos. Com o uso, o fluxo tende a diminuir e aumentar o tempo de residência da polpa. Para manter as especificações originais do equipamento, esse desgaste deve ser

acompanhado diariamente por meio da medida de vazão e do correspondente ajuste da rotação da bomba através do inversor de frequência (tudo devidamente registrado). Após algumas semanas, quando nenhum ajuste consegue compensar a perda de vazão, o estator deve ser substituído. A impressão destas informações em um gráfico permite prever as datas das próximas substituições do estator, mantidas as condições de uso.

O pasteurizador deve ser equipado com registrador de temperatura e válvula de desvio, para impedir que o produto que tenha sofrido uma deficiência de tratamento (temperatura abaixo ou acima da faixa especificada) seja inadvertidamente embalado. Este produto desviado deve ser estocado para análise antes de ser tomada uma decisão quanto ao seu destino, porque, se o desvio foi devido à baixa temperatura, o produto pode, eventualmente, ser reprocessado. Se o desvio tiver sido causado por excesso de temperatura, o produto deve ser descartado, porque ocorreram mudanças definitivas que alteraram suas características organolépticas.

As curvas das extremidades do equipamento devem ser desmontáveis para permitir acesso e inspeção do estado interno dos tubos após uma limpeza tipo CIP.

Considerando as opções de aquecimento, o uso de resistências elétricas deve ficar restrito aos equipamentos de menor capacidade. Para vazões acima de 600 L/h o custo da energia elétrica consumida torna-se muito importante e pode impactar significativamente no custo de processamento. Recomenda-se, pois, o uso de um Gerador de Vapor com capacidade equivalente a 200% da necessidade de consumo de vapor. O restante será usado para aquecer a água do amolecimento, por exemplo. O Gerador de Vapor não tem vaso de pressão – o que é uma grande vantagem em relação à caldeira e, portanto, não requer a presença permanente de operador conforme disposto na legislação pertinente. Além disso, a partida e entrada em regime demoram apenas alguns minutos.

Sobre o sistema de resfriamento do pasteurizador, recomendamos o uso de um “chiller” em vez dos tradicionais bancos de gelo, de modo a poder trabalhar em regime permanente até 24h por dia. O banco de gelo atende bem turnos de produção de até 7 horas por dia, como é usual em laticínios, sendo que o restante do tempo, 17 horas, é usado para reconstituir a massa de gelo.

O funcionamento de um pasteurizador deve ser contínuo, para assegurar o resultado especificado. Por isso, é preciso ter dois tanques de homogeneização do produto antes de enviá-lo à pasteurização. Ligados por uma conexão em “T” e munidos de válvulas, isso permite que o conteúdo de cada tanque seja testado pelo laboratório em termos de, por exemplo, teor de sólidos e pH.

É recomendável que, para garantir a continuidade do processo, a saída do pasteurizador alimente um tanque pulmão, descrito a seguir, que deve ser submetido aos mesmos rigores de limpeza e sanitização do pasteurizador, pois lidam com produto final já tratado.

TANQUE PULMÃO

O tanque pulmão deve ser adequadamente fechado, para não permitir contaminações imprevistas, e encamisado com circulação de água gelada a 1°C. Apesar de o tanque pulmão criar um ponto adicional de cuidados e atenção, seu uso é recomendado para minimizar variações de vazão no pasteurizador, o que pode causar outros riscos: mecânicos no

equipamento e de qualidade do produto.

EMBALADEIRA

Existem no mercado vários fabricantes de embaladeiras em sacos com uma faixa de capacidades que vai de 100g, 1000g, 5 kg e até 10 kg. É importante verificar com outros operadores o equipamento mais confiável e com melhor suporte técnico na região. Além disso, deve-se considerar um excesso de capacidade, ou seja, dispor de mais equipamentos do que o estritamente necessário para fazer frente a panes eventuais. É necessário lembrar que o produto só deve ser embalado uma vez. Qualquer retrabalho implica em perda de pasteurização e de qualidade.

CÂMARAS E TANQUES DE CONGELAMENTO

A câmara de congelamento faz circular ar atmosférico a -35°C entre as embalagens. A direção do fluxo de resfriamento causa deformações nas embalagens, como baldes e tambores. Quando a frente de congelamento é vertical e descendente, por exemplo, deforma as tampas, dificultando o empilhamento e a paletização.

Como alternativa específica para baldes de 18 L, propomos a substituição da câmara de congelamento baseado em circulação de ar por um tanque baseado em solução aquosa como descrito a seguir. Tanque de parede dupla em aço inoxidável com isolamento interno em espuma de poliuretano ou espuma de vidro provido de trilhos no topo das laterais onde se apoiam os suportes dos baldes. À medida que os baldes congelados são retirados dos suportes, novos baldes de polpa líquida são repostos no início (ponta oposta) do tanque. Os tanques são preenchidos com salmoura a -35°C, continuamente recirculada e provida de um sistema de controle de temperatura. Como a condutividade térmica da água é 25 vezes superior à do ar, há uma evidente economia de energia. Os tanques devem ser dimensionados para congelar os baldes em 2 horas. Além disso, o fundo dos baldes deve ficar, no mínimo, a 5 cm do fundo do tanque para permitir a circulação da salmoura.

CÂMARA DE ESTOCAGEM

Deve ser dimensionada para o fluxo de produção diária, considerando que o produto entra congelado e é mantido à temperatura de -20°C. A temperatura deve ser continuamente registrada para efeitos de garantia de qualidade.

ANTECÂMARA

Entende-se por antecâmara um espaço entre a câmara e o portão de embarque das embalagens, ou desembarque de produtos usados para operações intermediárias tais como montar ou desmontar paletizações de transporte.

A antecâmara deve ser mantida a uma faixa de temperatura entre 12° e 15°C de modo a não impor restrição quanto à permanência dos operadores neste local, e também minimizar o aquecimento do produto durante a unitização e manuseio da carga.

LAYOUTS SUGERIDOS

Para cada tipo de produto e volume de produção existe um *layout* mais adequado, mas para a produção de polpa de açaí congelada que ainda é o produto base dessa indústria, recomendamos um *layout* em “U” do tipo mostrado na Figura 15. Essa recomendação está de acordo com as diretrizes do Manual de Boas Práticas de Processamento e pretende oferecer alguma adaptabilidade à produção de derivados e ao processamento de outras frutas. O *layout* proposto também economiza espaço e permite a expansão física das instalações. As áreas são ordenadas em linha e em nível decrescente de contaminação para reduzir o risco de recontaminação e minimizar o emprego de mão de obra para carregamentos e transferências. O layout recomendado também permite o controle visual e algum grau de interveniência quando ocorrer uma não conformidade. Assim, uma planta de processamento de polpa de açaí pode ser formada por cinco setores básicos e dois setores adicionais conforme a necessidade:

Setor 1: Recebimento / peneiramento / seleção (aberta para o exterior);

Setor 2: Lavagem / sanitização / branqueamento / embebição - amolecimento;

Setor 3: Despolpamento;

Setor 4: Pasteurização;

Setor 5: Embalagem primária;

Setor 6: Congelamento;

Setor 7: Câmara fria para estocagem.

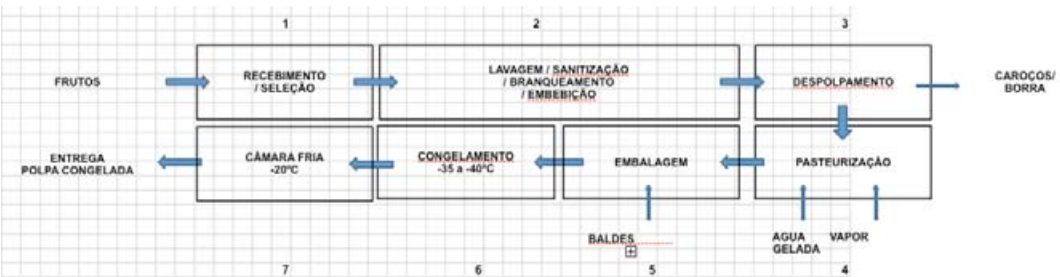


Figura 8. Layout sugerido para uma planta de processamento de açaí.

Considerando que a distância de 0,8 m em volta dos equipamentos é o mínimo necessário para acesso, limpeza e manutenção, e que a largura da maior parte dos equipamentos está por volta de 1,4 m, a menor largura para os setores é de 3 m. No entanto recomenda-se a largura padrão de 6 m, o que permitiria futuras ampliações ou modificações de equipamentos e *layouts*.

A interface entre cada equipamento deve ser projetada para que os frutos passem rolando de um equipamento para outro, evitando lesões por impacto.

Nos processos de transferência da polpa deve-se evitar o aumento da área de contato com o ar atmosférico, como em respingos e espirros, pois isso aumenta a oxigenação e reduz a capacidade antioxidante da polpa.

O embalagem deve ocorrer em um setor segregado, se possível asséptico, pois lida com um produto já pasteurizado e sobre o qual não pode pairar a possibilidade de recontaminação. Esse setor deve ser provido de condicionamento de ar tanto para evitar o aumento da temperatura do produto pasteurizado quanto para garantir sua assepsia.

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AÇAÍ

A definição legal de qualidade da polpa de açaí descrita na Instrução Normativa nº 1 de 07/01/2000 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2000) precisa ser revista, pois tanto os clientes do mercado interno quanto os do mercado externo dispõem agora de uma gama de conhecimento muito mais ampla, decorrência do sucesso comercial dos derivados do açaí e da necessidade de se encontrar diferenciais em relação às outras frutas tropicais. É necessário também alcançar um consenso em relação a esses critérios, para que os processadores de açaí se habilitem a oferecer produtos nesse mercado em constante renovação e crescimento.

Como exposto anteriormente, a IN nº1 de 07/01/2000 do MAPA (BRASIL, 2000), apesar de ser um marco inicial onde anteriormente faltavam referências, hoje já não atende à demanda de critérios condizentes com o estado atual das pesquisas acerca do açaí. Os próprios consumidores estão mais conscientes e exigentes, pois são bombardeados diariamente por novas informações decorrentes de pesquisas sobre as vantagens do produto e seus riscos epidemiológicos (e.g. Doença de Chagas). A repercussão de um acidente alimentar grave pode até eliminar essa fonte de renda para milhares de pessoas que fazem parte da cadeia produtiva do açaí. Some-se a isso a importância econômica dessa cadeia, e fica evidente o quão urgente se faz a outorga de uma legislação sanitária mais rigorosa e a implantação de uma rede de fiscalização à altura.

PROPOSTA DE CRITÉRIOS OBJETIVOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE

Sugerimos que seja estabelecido um novo Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) da polpa de açaí e seus derivados, baseado nos seguintes itens:

Observação: tudo a seguir proposto pressupõe a utilização de matéria-prima que tenha sido coletada de acordo com as Boas Práticas Agrícolas (NETO et al., 2011) para obtenção de um produto de qualidade. É sempre bom lembrar: Não há como corrigir ou “consertar” um fruto já passado...

ESTABILIDADE DO PRODUTO

A estabilidade do produto está basicamente associada à inativação enzimática e à redução da carga microbiana a níveis satisfatórios, de acordo com a proposta abaixo, que garante que o produto não se alterará enquanto mantido nas condições de estocagem corretas. A não inativação das enzimas pressupõe que o produto continuará a apresentar reações bioquímicas mesmo se estocado em condições corretas de congelamento. Para demonstrar a eficiência da pasteurização, podem-se medir os níveis das enzimas POD (Peroxidase) e PPO (Polifenoloxidase). A POD degrada a 80°C (termo resistente) e sua atividade inicial no açaí grosso é de 0,090 a 0,130 UA/min. A PPO degrada a 60°C (termo sensível). Portanto, a POD é um bom indicador de eficiência da pasteurização, pois sua inativação térmica garante que a PPO já está inativada. A pasteurização é a única tecnologia disponível para assegurar a estabilidade do produto e a sanidade alimentar.

SANIDADE ALIMENTAR

No que tange aos requisitos de sanidade alimentar, deve-se, em respeito à legislação brasileira, aplicar o regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos da Anvisa (RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001). Nossa experiência com a bebida de açaí acrescentou a esses requisitos a necessidade de teste de presença da bactéria *Bacillus cereus*, que apesar de não constar de nenhuma legislação excetuando-se a que rege alimentos infantis, já é considerado como critério básico de aceitação da polpa no mercado internacional (ANVISA, 2001). A toxina emética do *B. cereus* resiste ao aquecimento a 126°C por 90 minutos (BARRETTO, 2000), ou seja, a pasteurização da polpa a 85°C por 30 segundos, como realizada atualmente, é insuficiente para garantir a segurança do alimento (BARRETTO, 2000). Esse requisito, porém, pode ser facilmente atendido se aplicadas as Boas Práticas de Coleta e Transporte de Frutos sintetizadas na frase: Impedir todo e qualquer contato dos frutos com o solo e não recolher os frutos que caírem fora do lençol plástico quando da debulha dos cachos. O mesmo cuidado se aplica ao *Clostridium botulinum*, se bem que este é um pouco menos resistente à temperatura. Sugerimos usar a especificação apresentada na Tabela 1, que é mais restritiva do que a da RDC nº 12, mas atende à maioria dos requisitos internacionais.

Tabela 1. Sugestão de critérios de qualidade microbiológica para a bebida de açaí.

Critérios	Norma *	Faixa aceitável
Contagem padrão em placas	AOAC 990.12	max. 1.5 x 10 ³ UFC/g
Bolores e leveduras	AOAC 997.02	< 200 UFC /ml
Coliformes fecais	AOAC 991.14	max 1/g
Coliformes totais	AOAC 991.14	Ausente
Salmonella sp	AOAC 989.12	Ausente em 25g
Bacillus cereus	AOAC 980.31	ausente

* AOAC: Association of Analitical Communities, fundada em 1884 como Association of Official Agricultural Chemists.

Apesar da realização de testes trimestrais da água usada nos processos atender os requisitos normativos, convém certificar-se continuamente e demonstrar que a água em uso não está contaminada. Para isso, é suficiente a instalação de filtro de 5 micra e esterilização com lâmpadas UV em duplicada ou gerador de ozônio.

VALOR FUNCIONAL

A funcionalidade da polpa de açaí pode ser definida a partir de faixas aceitáveis das seguintes variáveis:

- Teor de polifenóis totais
- Teor de antocianinas
- Atividade antioxidante (ORAC)
- Teor de fibras
- Pureza
- Minerais e vitaminas

O critério de pureza assegura que o produto não foi adulterado, isto é, não foram adicionados ingredientes não identificados no rótulo do produto, o que pode ser demonstrado com o apoio de técnicas analíticas como a Cromatografia Líquida (HPLC) e a Espectroscopia de Infravermelho.

SABOR

A definição organoléptica da polpa de açaí pode ser obtida determinando-se faixas aceitáveis para as seguintes variáveis:

- Teor de Sólidos: manter o critério da Instrução Normativa nº 1 para não eliminar as referências ainda existentes;
- Textura: Estabelecer um critério prático e facilmente reprodutível;
- pH: sugerimos ampliar a faixa da IN nº 1 de modo a se adaptar aos produtos industriais;
- Cor: medida por colorimetria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De tudo que foi exposto neste capítulo, pode-se indicar que as chaves do processamento do açaí com qualidade são:

- Acompanhamento diário e coleta de **cachos de frutos no estágio máximo de concentração de antocianinas**;
- **Debulha sobre superfície limpa** para minimização de contaminação por sujidades que sejam vetores de organismos patogênicos;
- **Rapidez de transporte dos frutos** do local de coleta até o local de processamento – o objetivo deve ser menos de 10 horas;
- **Manutenção do fruto à sombra e à baixa temperatura** para minimizar a perda de umidade e reduzir a degradação das gorduras e fermentação;
- **Circulação de ar** para evitar aumento de temperatura e crescimento da microflora e aceleração das reações bioquímicas;

- **Manuseio cuidadoso, sem choques**, de modo a evitar injúrias mecânicas que possam iniciar processos de degradação bioquímica através da liberação do conteúdo celular, além da excessiva exposição do interior dos frutos aos microrganismos. Limitar o empilhamento nos cestos de transporte (rasas) ou “basquetas” plásticas;
- **Proteção contra o contato com superfícies reconhecidamente carregadas de sujidades**, como o piso das feiras ou o fundo dos barcos regionais de transporte.

A matéria exposta neste capítulo não se pretende como completa ou definitiva, mas sim como um ponto de partida para uma discussão e para ensejar inovações na busca de uma aproximação cada vez maior das características organolépticas e funcionais da fruta original, mesmo sabendo que este objetivo tende a uma assíntota e que, por mais que nos aproximemos, ainda assim faltará algo.

O mercado com a sua dinâmica única nos induz a uma incessante busca de soluções para atendimento a essas demandas de qualidade e preço. O que acabamos de expor não pretende ser o delineamento de uma solução definitiva e atual para os produtos do açaí. Só foi abordado o produto que corresponde à maior parcela do mercado, a polpa, mas os princípios são aplicáveis a todos os outros. Cabe agora a cada interessado avaliar quais dentre as opções apresentadas são as que melhor se aplicam ao seu caso específico.

Convém também estarmos atentos às novas tecnologias em desenvolvimento para outras frutas. Muitas vezes esses desenvolvimentos não são imediatamente aplicáveis, mas apontam direções para a pesquisa aplicada. Existem, por exemplo, alternativas não térmicas de processamento como Alta Pressão Hidrostática (APH) e Campos Elétricos Pulsantes (CEP), dentre muitas outras que, mesmo não reproduzindo todo o efeito da pasteurização, merecem monitoramento. Existem também relatos de alternativas bioquímicas naturais (peptídeos) para eliminação dos micro-organismos presentes em alimentos.

Referências

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução ANVISA nº 12 de 03 jan. 2001. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2001.

BARRETTO, E de S. S. Doenças transmitidas por alimentos. **Boletim de divulgação técnica e científica**, Rio de Janeiro-SMS, n. 6, 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000.

FREITAS, D. M. de. **Extração de polissacarídeos do caroço do açaí (Euterpe oleracea)**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MARTINS, M. C. C.; NAKAGAWA, J.; BOVI, M. L. A. Avaliação da qualidade fisiológica de sementes de açaí. **Revista brasileira de fruticultura**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 231-235, 2009a.

MARTINS, M. A.; PESSOA, J. D. C.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação termogravimétrica de resíduos da agroindústria do açaí (Euterpe oleracea Mart.), **Revista Brasileira de fruticultura**, [S. l.], v. 31, n. 3, 2009b.

NETO, B. S.; UGOLINI, A.; PALHETA, M. M.; SANTOS, E. S. dos. **Boas práticas agrícolas para o manejo do açaí**. Cartilha. Abaetetuba: Oxfam-Italia: Ucodep-Brasil, 2011. 14 p.

PESSOA, J. D. C.; ARDUIN, M.; MARTINS, M. A.; CARVALHO, J. E. U. de. Characterization of açaí (E. oleracea) fruits and its processing residues. **Brazilian archives of biology and technology**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1451-1460, 2010.

PESSOA, J. D. C.; SILVA, P. V. da S. Açaí (euterpe oleracea) fruit water uptake during storage and pre-processing. **Fruits**, [S. l.], v. 62, p. 5, 2007.

RIBEIRO, G. V. **Morfoanatomia do fruto de acai em função do teor de água utilizando microsocopia optica e microtomografia de raios-X**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

6. ANÁLISES DA BEBIDA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Sandra Maria Leandro Koizimi

José Dalton Cruz Pessoa

Gustavo Henrique de Almeida Teixeira

Luis Carlos Trevelin

INTRODUÇÃO

A agroindústria brasileira vem se destacando como um segmento de grande importância por movimentar e agregar valor a vários setores da economia. O subsetor das frutas tropicais reúne inúmeras oportunidades de expansão econômica, por estar fortemente relacionado ao mercado consumidor nacional e internacional.

Nesse contexto, o processamento e a industrialização de frutas tropicais visam agregar valor nestes produtos e ofertá-los com qualidade para aos consumidores. Além disso, estes processos permitem a acessibilidade e praticidade de consumo, principalmente para as frutas que não são comercializadas *in natura*, uma vez que a industrialização possibilita a utilização da produção excedente durante a safra e sua disponibilização na forma de produtos processados na entressafra, diminuindo os impactos ocasionados pela sazonalidade.

Em sua grande parte, os frutos do açaizeiro (*Euterpe Oleracea* Mart) não são comercializados *in natura*, devido à alta perecibilidade. Ademais, sua polpa totaliza apenas cerca de 15% do fruto, e o caroço corresponde a 85% da massa total (Figura 1).

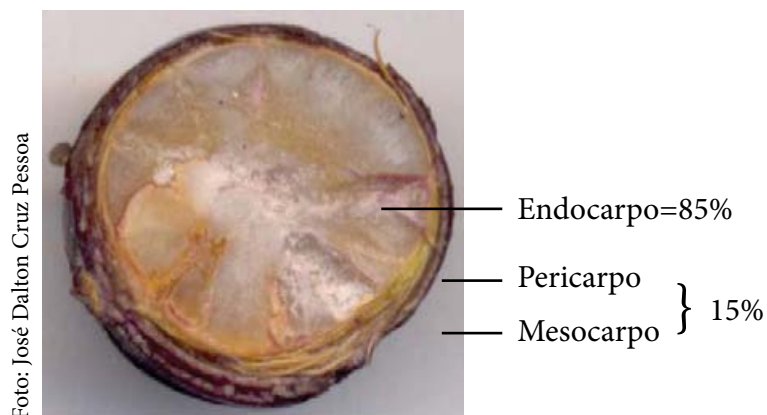


Figura 1. Corte transversal de um fruto de açazeiro. Diâmetro do fruto: 15mm.

De modo geral, a principal utilização dos frutos do açazeiro visa a obtenção da bebida de açaí, um produto não fermentado, não concentrado, com um teor mínimo de sólidos totais, e com a adição de água. O teor de sólidos totais é o principal aspecto tecnológico utilizado para a determinação da qualidade da bebida de açaí. Este teor corresponde à massa relativa de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas na polpa, cujo valor pode ser obtido por secagem em estufa à baixa temperatura. Porém, a sua determinação, principalmente utilizando o método de referência que faz uso de estufas, é demorada e trabalhosa, o que em operações industriais pode prejudicar o controle das especificações do produto.

Uma alternativa é a utilização de técnicas de medida em tempo real como a espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy* - NIR). Esta técnica vem sendo utilizada com bastante sucesso em outros processos industriais, tendo como vantagens a sua natureza não destrutiva, não invasiva, mínima manipulação das amostras e a rapidez nas análises. Em relação às frutas, a espectroscopia NIR vem sendo aplicada em diversos frutos para aferir a qualidade, maturação, bem como estimar a colheita (PEIRS et al., 2005), detectar a adulteração em alguns dos seus componentes (REID et al., 2006) e calibração de frutas (WALSH, 2005). Estes aspectos tornam esse método uma tecnologia com potencialidades para estimar inúmeros atributos em análises de alimentos.

Para exemplificar as potencialidades dessa técnica no controle de qualidade de bebidas de açaí, serão demonstrados os resultados oriundos do desenvolvimento de um modelo

de calibração utilizando a espectroscopia NIR e o método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* - PLS) para quantificar o teor de sólidos totais nesta bebida.

Para isso, o presente capítulo foi organizado em quatro seções, ou seja, a primeira descreve a classificação mercadológica da bebida de açaí, a segunda apresenta a teoria da espectroscopia no infravermelho próximo, a terceira descreve e analisa os resultados obtidos e a última seção apresenta as considerações finais sobre os resultados no modelo de calibração para estimar o teor de sólidos totais na bebida de açaí. Vale destacar que estas seções foram originalmente apresentadas na dissertação de mestrado intitulada “Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açaí” (KOIZIMI, 2011).

CLASSIFICAÇÃO MERCADOLÓGICA DA BEBIDA DE AÇAÍ

O teor de sólidos totais é de grande importância tanto para o consumo de produtos *in natura* como para o processamento industrial de frutos, visto que elevados teores desses constituintes na matéria-prima implicam em redução na adição de açúcares, menor tempo de evaporação da água e maior rendimento do produto (PINHEIRO et al., 1984). Conforme a Instrução Normativa nº. 1 de 7 de janeiro de 2000 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), a polpa de fruta destinada ao consumo como bebida de açaí (BRASIL, 2000) é classificada em:

- a) Açaí grosso ou especial (tipo A): apresenta acima de 14% de sólidos totais, com aparência muito densa;
- b) Açaí médio ou regular (tipo B): apresenta de 11% a 14% de sólidos totais, com aparência densa;
- c) Açaí fino ou popular (tipo C): apresenta de 8% a 11% de sólidos totais, com aparência pouco densa.

Segundo o MAPA, a ampliação do escopo da Comissão do *Codex Alimentarius* (CAC) sobre frutas e hortaliças processadas não tem endosso para elaborar padrões de sucos e néctares de frutas. O Brasil pretende apresentar uma proposta de trabalho e/ou norma sobre o açaí. Contudo, caso a proposta seja aceita pelo *Codex Committee on Processed Fruits and Vegetables* (CCPFV), estima-se a ampliação do escopo junto ao CAC a partir de novembro de 2013 (KOIZIMI, 2011).

ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia é todo e qualquer processo de investigação das propriedades da matéria através da sua interação com a radiação eletromagnética em uma frequência específica, dando-nos informações valiosas sobre a estrutura físico-química da amostra (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978).

Encontram-se na Tabela 1 os limites aproximados para a região espectral no infravermelho próximo.

Tabela 1. Regiões espectrais no infravermelho próximo (NIR).

Região	Intervalo de número de onda (ν), cm ⁻¹	Região em comprimento de onda (λ), nm	Região em comprimento de onda (λ), μm	Região de frequência (ν), Hz
NIR	12.800 a 4.000	780 a 2.500	0,78 a 2,5	3,8 x 10 ¹⁴ a 1,2 x 10 ¹⁴

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2005).

O espectro NIR é composto por picos de ondas individuais que variam conforme o material analisado. Pode-se interpretá-lo através do conceito de que as ligações entre os átomos não são conexões estáticas, vibram o tempo todo, provocando compressão e estiramento das moléculas, com frequências específicas que podem ser descritas por leis físicas como a lei de Hooke, descrita na Equação 1 (BOKOBZA, 1998):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Equação 1

Onde:
K constante de força
μ massa reduzida

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

Equação 1.1

Onde:
m e M são as massas dos átomos envolvidos

Por sua vez, a mecânica quântica impõe restrições dos níveis energéticos e determina quais vibrações são praticáveis. Partindo desse princípio, os níveis de energia vibracionais são definidos por meio da Equação 2 (BOKOBZA, 1998):

$$E_v = \left(x + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

Equação 2

Onde:
E_v energia vibracional
X número quântico vibracional
ν frequência de vibração fundamental
h constante de Planck.

Dessa forma, como todo material analisado é constituído por inúmeros compostos, com várias ligações capazes de absorver os diferentes comprimentos de onda, forma-se um espectro de absorção com diferentes picos que são específicos da amostra. Os métodos estatísticos multivariados são essenciais para extrair a maioria das informações úteis do espectro NIR (NICOLAÏ et al., 2007a). Apenas um espectro NIR, com um único comprimento de onda, não é suficiente para construir uma calibração para quantificar um determinado composto presente nos frutos, uma vez que a presença deste composto se revela em diferentes partes do mesmo espectro. A calibração multivariada é uma das subáreas mais importantes da quimiometria, pois permite estimar com precisão o valor da propriedade desejada. Além disso, permite a redução e/ou eliminação de amostras ao correlacionar variáveis através de um modelo matemático. Pode ser dividida em duas etapas consecutivas:

1. Modelagem: estabelece uma relação entre o sinal medido e a propriedade da amostra que se deseja quantificar;
2. Validação: assegura que o modelo reflete o comportamento do analito.

O modelo de calibração pode ser desenvolvido por vários métodos, a escolha só depende do conjunto de dados. Esses dados são obtidos e validados pela utilização de dois conjuntos de amostras heterogêneas e independentes, onde um dos conjuntos é usado para definir o modelo e o outro, denominado validação, é utilizado para estimar e avaliar a capacidade do modelo. Para cada espécie e variedade de fruteiras é necessário um novo modelo de calibração, levando em consideração diferentes pomares, sistemas de produção (PEIRS et al., 2002), regiões, safra, entressafra e condições de conservação (REITA et al., 2008). Para que o modelo seja robusto, o conjunto de dados a ser usado deve incluir a variabilidade natural da variável de interesse e seus valores extremos (PASQUINI, 2003). O método de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) caracteriza-se pela relação entre as variáveis medidas, determinadas pelos métodos de referência. As concentrações são modeladas conforme a Equação 3 (FERREIRA et al., 1999):

$$\hat{y} = X\hat{b}$$

Equação 3

Onde:
ŷ vetor de concentrações (n amostras x 1)

X matriz das variáveis medidas (n amostras por m variáveis)
 $\hat{b}$ vetor que contém os coeficientes do modelo (n variáveis x 1)

A equação 3 pode ser usada para modelar a relação entre múltiplos analitos de interesse (diferentes vetores $\hat{y}$) e a mesma matriz resposta (X) usando diferentes coeficientes do modelo (BEEBE, 1998).
 Determina-se o vetor $\hat{b}$ pela resolução da equação $\hat{b} = (X'X)^{-1} X' \hat{y}$, e a chave para a resolução desse vetor está na inversão da matriz $(X'X)$. Caracteriza-se por ser uma matriz quadrada com número de linhas e colunas iguais ao número de variáveis medidas.
 Para ser possível a inversão, torna-se necessário um número de amostras no conjunto de calibração maior ou igual ao número de variáveis. Porém, geralmente o que ocorre em sistemas analíticos é um número de variáveis maior que o número de amostras, ou ainda, um número grande de variáveis altamente correlacionadas, tornando a matriz inversível (BEEBE, 1998).

DESENVOLVIMENTO DO MODELO PLS PARA DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

AMOSTRAS

No ano de 2010, foram adquiridas bebidas congeladas de açaí de dois fornecedores do Nordeste Paraense nos meses de fevereiro, abril, maio, junho, julho, agosto, setembro, outubro, novembro e dezembro. As bebidas foram individualmente liofilizadas por 96 horas, através do liofilizador EZ-DRY (modelo EZ550R, FTS Systems, Stone Ridge, Nova York) e mantidas a -20°C, no Laboratório de Inovação em Pós-colheita (LIPCo) da Embrapa Instrumentação Agropecuária (Embrapa-CNPDIA), no município de São Carlos, SP.

Reconstituição da bebida

As amostras liofilizadas relativas a cada mês foram pesadas (1 g) visando a reconstituição da bebida para os seguintes teores de matéria seca em porcentagem (m/v): 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7% e 6%.
 Os teores de sólidos totais (TST) foram obtidos pela adição de água destilada, de acordo com a Equação 4:

$$D = \left(\frac{(A * 100) - (C * A)}{C} \right)$$

Equação 4

Onde:

- A massa de açaí liofilizado em gramas
- C concentração de TST

Dessa forma, foram obtidas as respectivas diluições para 1 g de açaí liofilizado (Tabela 2).

Tabela 2. Sólidos totais e diluições para 1 grama de açaí.

TST (%)	Volume de água em mL
16	5,25
15	5,67
14	6,14
13	6,69
12	7,33
11	8,09
10	9,00
9	10,11
8	11,50
7	13,29
6	15,67

Para a reconstituição da bebida, cada amostra permaneceu sob agitação (agitador magnético Fisatom, modelo 752, São Paulo, Brasil), com rotação fixa de 180 rotações por minuto (RPM), durante 2 minutos.

Obtenção dos espectros NIR

Para cada amostra reconstituída, colocou-se 4 mL de bebida em um porta amostra de vidro cilíndrico, com diâmetro interno de 12,75 mm para a obtenção dos espectros NIR.
 Os espectros foram coletados no modo de reflectância difusa, utilizando-se o espectrofotômetro com transformada de Fourier FT- NIR (Figura 2), modelo Spectrum 100N (PerkinElmer, Shelton, Estados Unidos). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 10.000 cm⁻¹ e 4.000 cm⁻¹, com resolução de 16 cm⁻¹ e 64 varreduras.



Figura 2. Espectrofotômetro FT – NIR, modelo Spectrum 100N, PerkinElmer.

Determinação da matéria seca

Após a obtenção dos espectros NIR, pesou-se o volume das amostras antes destas serem submetidas à secagem em estufa de esterilização (FANEM¹, modelo 315 SE, São Paulo, Brasil), à temperatura entre 50° e 60°C por 36 horas. Essa temperatura é muito baixa para a determinação de umidade.

Pesou-se cada amostra, em temperatura ambiente, e calculou-se o teor de matéria seca (MS). Para isso, foi utilizado o método de referência da A.O.A.C. (1998, 925.23), conforme a Equação 5:

$$MS = \left(\frac{E - B}{T - B} \right) * 100$$

Equação 5

Onde:

E massa da amostra seca em gramas, após estufa

B massa do béquer, em gramas

T massa total amostra, em gramas, antes estufa

Análise Estatística

Pré-processamento dos sinais: os espectros foram submetidos à técnica de pré-processamento denominada variação normal padrão (SNV), com o objetivo de corrigir os efeitos relativos aos espalhamentos de luz. Utilizou-se um filtro para suavização dos espectros, smoothing SG com 15 pontos na janela, para minimizar o ruído espectral. O pré-processamento foi realizado com o auxílio do programa Unscrambler[®] versão 10.0.1 (CAMO, Oslo, Noruega). Os pré-tratamentos foram avaliados pelos seguintes elementos estatísticos: raízes quadradas dos erros padrões médios para o conjunto de calibração (RMSEC) e predição (RMSEP), além do coeficiente de determinação (R²).

Técnicas quimiométricas: para a construção do modelo de calibração, relacionaram-se dois grupos de dados (X e Y), onde a matriz X, de dimensão *n* e *m*, continha as respostas instrumentais, e o vetor Y, com dimensão *n*, armazenou o valor do teor de sólidos totais de cada amostra (MARTENS; NAES, 1993).

Regressão de mínimos quadrados parciais (PLS): por meio de combinações lineares dos dados espectrofotométricos (matriz X) e dos dados de referência (matriz Y), se obteve o número de variáveis latentes (VL) necessárias para correlacionar os espectros e o teor de sólidos totais. Utilizou-se para a construção do modelo de calibração um número de variáveis latentes que proporcionou o menor erro possível de previsão. Na modelagem PLS, tanto a matriz das variáveis independentes (X), como o vetor das variáveis dependentes (Y)

foram representados pelos escores e pesos conforme as Equações 6 e 7:

$$X = TP + E \tag{Equação 6}$$

$$Y = UQ + F \tag{Equação 7}$$

Onde:

X matriz de respostas instrumentais

Y vetor de TST

T e U escores de X e Y, respectivamente

P e Q *loadings* de X e Y, respectivamente

E e F resíduos (variáveis latentes eliminadas)

A relação entre as duas matrizes pode ser obtida correlacionando-se os escores de X e de Y, conforme a Equação 8:

$$U = bT + e \tag{Equação 8}$$

Onde:

b coeficiente de regressão

T vetor com as concentrações do teor de sólidos totais

e vetor com os erros do modelo.

A decomposição foi feita utilizando o algoritmo NIPALS (*Non-Iterative Partial Least Squares*), que corresponde a uma extensão do PLS para análise de dados multivariados, onde os valores de escores foram relacionados com os “loadings” para cada componente.

Acurácia modelo: para determinar o número de Variáveis Latentes utilizadas no modelo e avaliar os erros de previsão, foi feita uma validação cruzada no conjunto de calibração, ou seja, uma amostra do conjunto de calibração foi separada, o modelo foi construído com os dados restantes e estimou-se o valor de sólidos totais. Esse processo foi repetido até que todas as amostras de calibração fossem usadas para validação. Em paralelo, realizou-se a validação com um conjunto de amostras externas. Para verificar o desempenho dos modelos de calibração, foram calculados os erros de validação cruzada RMSEC, “*root mean square error of cross-validation*”, e de predição RMSEP, “*root mean square error of prediction*”, conforme a Equação 9 (BEEBE et al., 1998):

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_p}}$$

Equação 9

Onde:
 $\hat{y}_i$ valor previsto pelo modelo multivariado
 y_i valor referência
 n_p número de amostras no conjunto de validação.

Utilizou-se também o coeficiente de determinação (R^2), pois este valor representa a proporção da variância explicada pela variável de resposta no grupo de calibração (R_c^2) e predição (R_p^2) (NICOLAÏ et al., 2007b).

Validação externa: foram utilizadas 42 amostras, não utilizadas no conjunto de calibração, de diferentes meses e fabricantes, para avaliar a capacidade de predição do modelo desenvolvido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como as bebidas de açaí apresentam grande variação no teor de sólidos totais, foi necessário liofilizar as amostras para fazer uma padronização na reconstituição das bebidas com os TST desejados. Durante o ciclo de liofilização, na secagem primária, removeram-se os cristais de gelo por sublimação, enquanto na secagem secundária a água foi eliminada por desorção. Ao final da secagem primária, o conteúdo de umidade residual da amostra ficou em torno de 10 a 15%, e após a secagem secundária o mesmo conteúdo chegou a níveis abaixo de 3% (TATTINI JUNIOR, 2008).

Para aumentar a confiabilidade dos modelos de calibração e validação, utilizou-se o critério de reconstituir as bebidas de açaí, para cada mês, em dois percentuais abaixo e acima, respectivamente 6% e 16%, da faixa de classificação do produto estabelecido pelo MAPA, que corresponde ao intervalo entre 8% a 14% de TST. Na Figura 3, encontram-se os espectros de reflectância difusa das bebidas de açaí reconstituídas, utilizadas no modelo de calibração.

Ao se analisar a Figura 3, são observadas algumas regiões espectrais importantes, que podem ser atribuídas aos grupos funcionais. Nos espectros NIR apresentados na figura 3, evidenciam-se principalmente as regiões onde as moléculas de água estão presentes (4.550 a 5.350 cm^{-1}), bem como as regiões de sobreposição de bandas -OH (6.150 a 7.500 cm^{-1}) e seus sobretons.

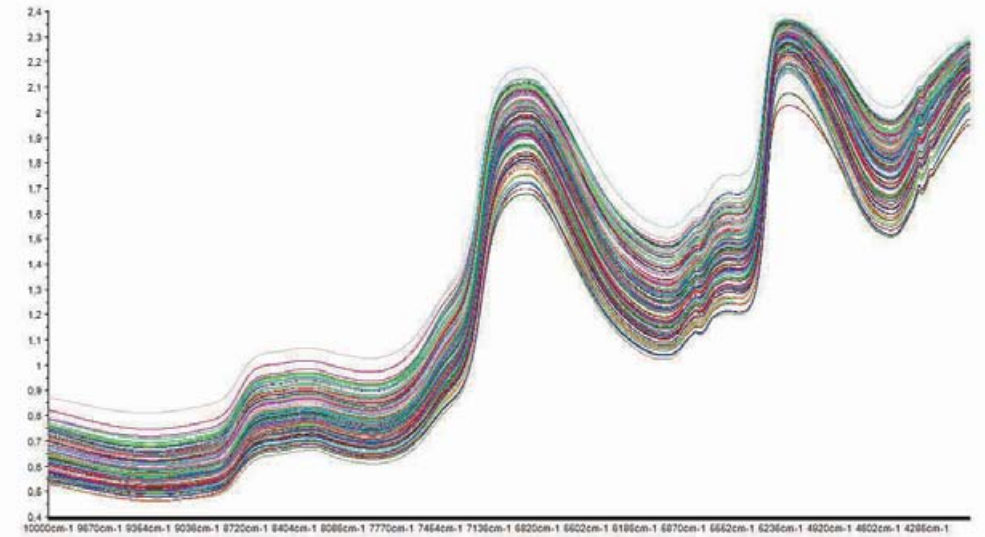


Figura 3. Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) das bebidas de açaí reconstituídas, na faixa de espectral de 4.000 a 10.000 cm^{-1} .

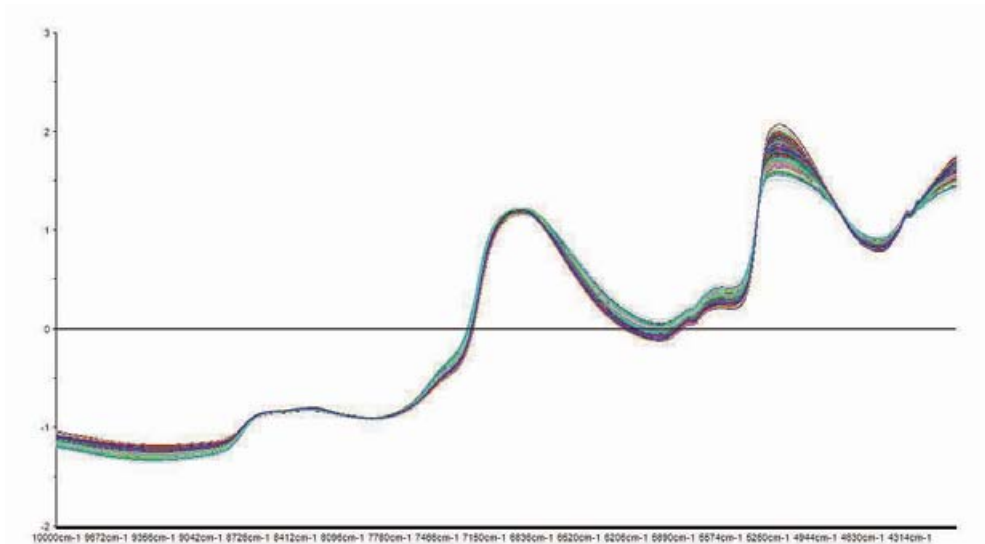


Figura 4. Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo (NIR) das bebidas de açaí, após o pré-tratamento com a Variação Normal Padrão (SNV).

Os efeitos de espalhamento da radiação dos espectros (Figura 4) foram reduzidos por meio do pré-tratamento com a Variação Normal Padrão (SNV), pois uma das principais fontes de erro encontradas em determinações quantitativas com o uso da NIRS decorre do espalhamento de luz (MELLO, 1988). Após o pré-processamento dos dados, os mesmos foram submetidos à análise pelo método PLS (Figura 5). Na Figura 5, os pontos vermelhos representam as amostras de bebida reconstituída que foi analisada, ou seja, um espectro. Ao todo, esses pontos vermelhos totalizam 95 amostras ou “elements”. Obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,93, valor considerado altamente satisfatório. Foi necessária a utilização de 6 variáveis latentes para a construção do modelo de calibração.

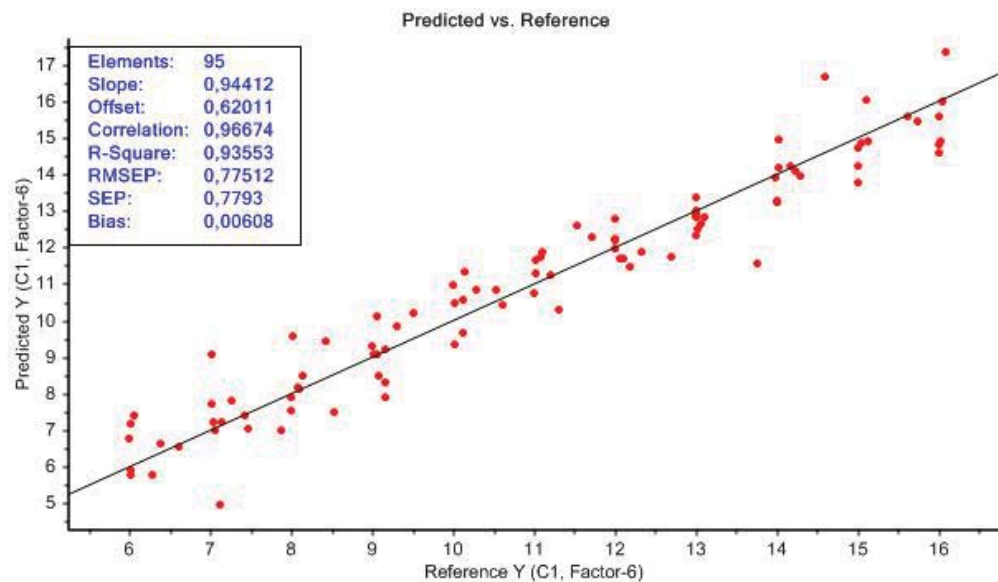


Figura 5. Resultado final do modelo PLS para Validação Cruzada (interna) obtido com as amostras das bebidas reconstituídas.

Através do gráfico de dispersão (Figura 6), é possível visualizar os escores das Variáveis Latentes (VL ou PCs), o que permite um agrupamento das amostras das bebidas de açaí reconstituídas. A primeira componente principal (PC1) explicou 95% da variabilidade total e pode ser interpretada como uma média entre as variáveis com maior coeficiente na combinação linear, determinando assim a direção de máxima variância. A PC1 também explica 87% do TST. A segunda componente principal (PC2) explica 2% da variabilidade total, ou seja, juntas determinam 97% da variância. A PC2 também explica 3% do TST, ou seja, a combinação das duas componentes principais explicaram 90% do TST.

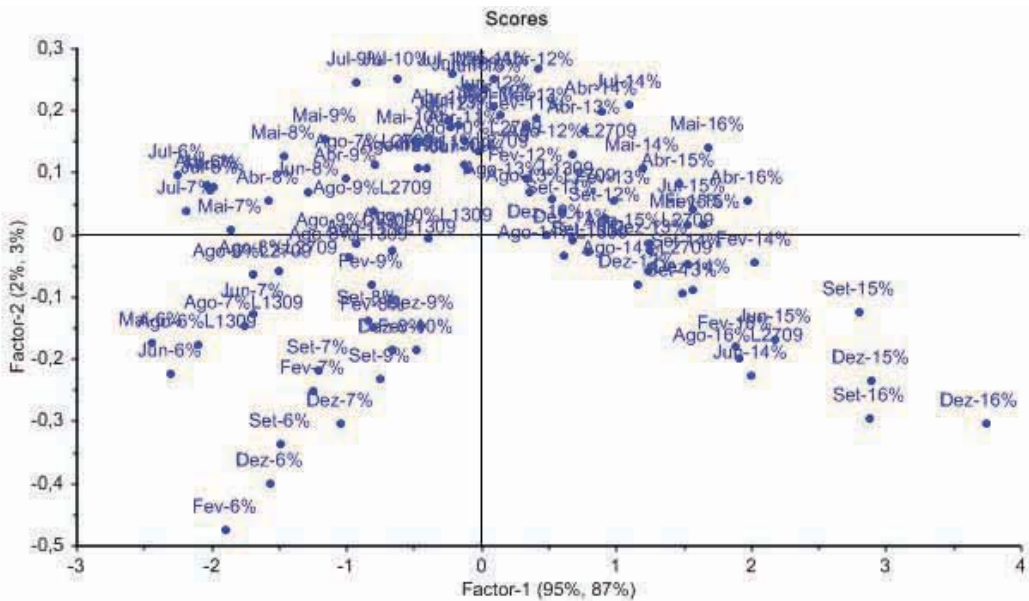


Figura 6. Escores nos dois primeiros componentes principais obtidos para todas as amostras empregadas na confecção do modelo PLS otimizado.

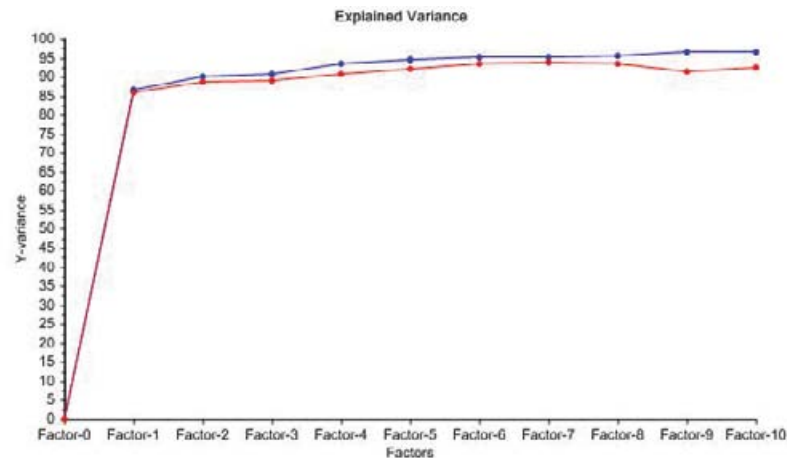


Figura 7. Gráfico de variância explicada de Y (TST) em função das variáveis latentes ou fatores incluídos no modelo.

Na Figura 7, pode ser observada a variância de Y (TST) em função das VL ou fatores incluídos no modelo. A linha azul representa a calibração e a linha vermelha representa a validação cruzada (20 segmentos). Observa-se que as variâncias não diferem significativamente entre si, isso significa que o modelo descreve bem os dados (variância de validação). Após a obtenção do modelo PLS com as amostras de calibração, foi feita a validação externa com a utilização de 42 amostras não utilizadas no conjunto de calibração. O modelo apresentou boa capacidade de predição ($R^2 = 0,95$) com um RMSEP de 0.95% (Figura 8).

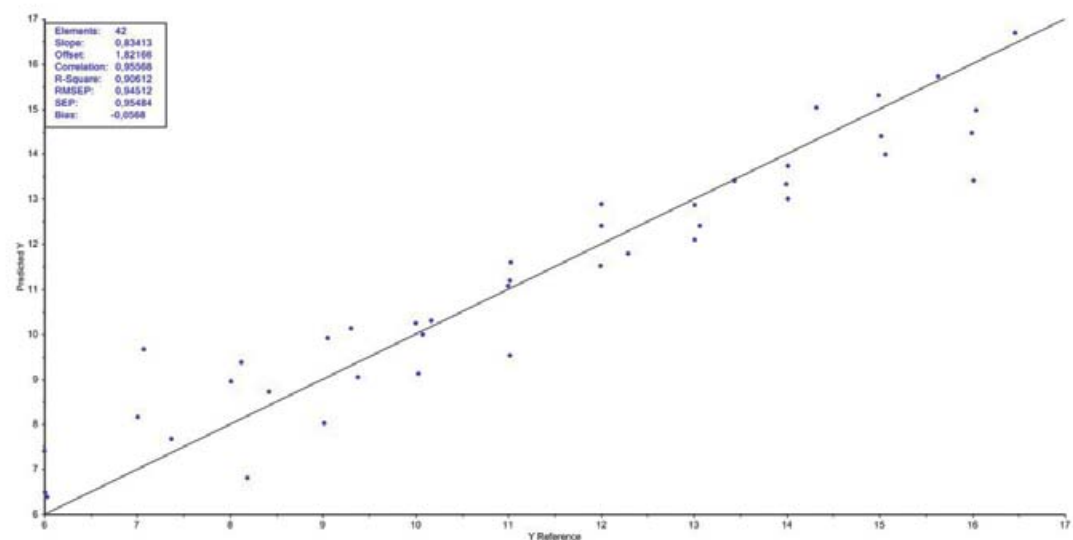


Figura 8. Validação externa do modelo PLS otimizado.

Conforme anteriormente relatado, a Instrução Normativa nº. 1, de 7 de janeiro de 2000, do MAPA (BRASIL, 2000), estabelece que a bebida de açaí é classificada, além de outros parâmetros, de acordo com o teor de sólidos totais. Esta classificação tem uma variação de 3% para o açaí fino ou popular (tipo C), 8% a 11%, e para o açaí médio ou regular (tipo B), 11% a 14%. Já o açaí grosso ou especial (tipo A) o teor de sólidos totais deve ser maior que 14%. Desta forma, com o erro encontrado (RMESP de 0,95%), é possível determinar o teor de sólidos totais em bebidas de açaí com bastante precisão (Tabela 3).

Tabela 3. Valores previstos de TST em bebidas de açaí, para as amostras de validação externa empregando-se o modelo PLS otimizado.

Amostra	NIRS (%)	Estufa (%)	Dif
1	6,3814	6,0282	0,3532
2	7,4058	6,0001	1,4057
3	6,4839	6,0049	0,4790
4	9,6581	7,0699	2,5882
5	8,1582	7,0041	1,1541
6	7,6729	7,3694	0,3035
7	6,8109	8,1836	-1,3727
8	8,9552	8,0056	0,9496
9	9,3846	8,1181	1,2665
10	8,7126	8,4233	0,2893
11	8,0249	9,0168	-0,9919
12	9,0415	9,3748	-0,3333
13	9,9171	9,0519	0,8652
14	10,1364	9,3046	0,8318
15	9,1302	10,0315	-0,9013
16	10,3100	10,1731	0,1369
17	10,2393	10,0043	0,2350
18	9,9916	10,0790	-0,0874
19	9,5303	11,0177	-1,4874
20	11,5933	11,0226	0,5707
21	11,0720	11,0021	0,0699

Continua...

Tabela 3. Continuação.

Amostra	NIRS (%)	Estufa (%)	Dif
22	11,1891	11,0159	0,1732
23	11,5277	11,9923	-0,4646
24	12,4035	12,0047	0,3988
25	12,8862	12,0019	0,8843
26	11,7852	12,2902	-0,5050
27	12,3993	13,0631	-0,6638
28	12,0968	13,0038	-0,9070
29	12,8847	13,0037	-0,1190
30	13,4074	13,4367	-0,0293
31	13,7346	14,0090	-0,2744
32	13,0075	14,0126	-1,0051
33	13,3273	13,9975	-0,6702
34	15,0309	14,3226	0,7083
35	14,3978	15,0140	-0,6162
36	13,9801	15,0620	-1,0819
37	15,3014	14,9908	0,3106
38	15,7337	15,6275	0,1062
39	14,4791	15,9950	-1,5159
40	14,9752	16,0414	-1,0662
41	13,4199	16,0094	-2,5895
42	16,6936	16,4658	0,2278

O modelo foi capaz de prever valores acima dos de referência (estufa) em 22 eventos, e valores abaixo nos demais em 20 eventos do espaço amostral. Ou seja, o modelo prevê valores acima ou abaixo da referência em aproximadamente 50% dos casos. A menor diferença em valores absolutos foi de 0,0293% para a amostra 30, e a maior foi -2,5895%, para a amostra 41.

Classificando os dados por número de ocorrência em intervalos de 0,5%, obteve-se o gráfico da Figura 9, onde pode-se observar que o intervalo com maior número de ocorrências (29%) é entre zero e 0,5%. Do gráfico, obtém-se também que em 43% das vezes a diferença entre o modelo e a estufa estará no intervalo entre -0,5% e -0,5%.

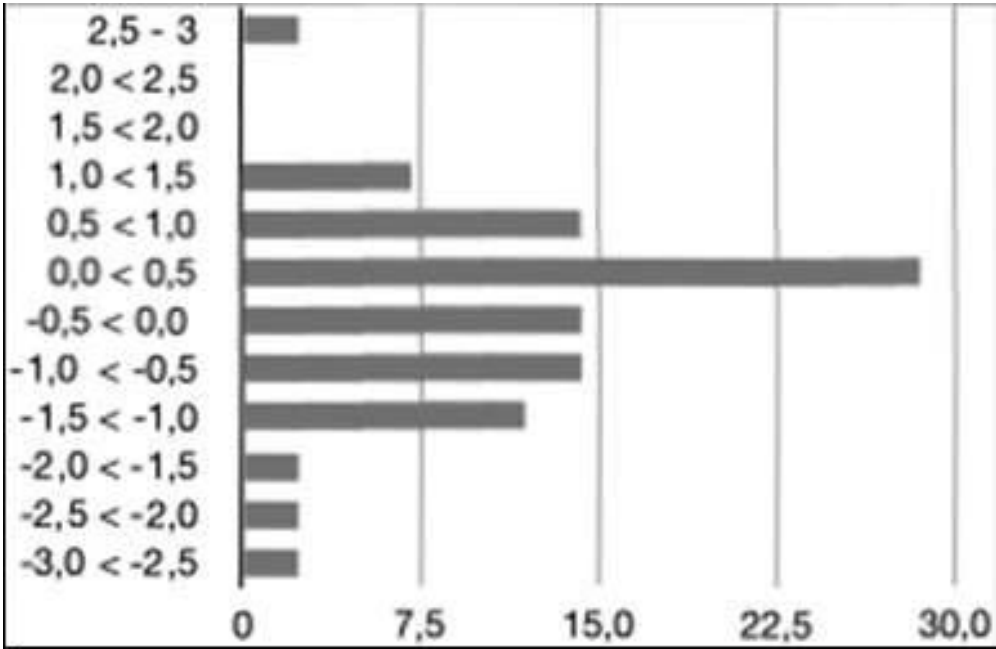


Figura 9. Percentual de ocorrência da Dif (diferença entre o valor predito pelo modelo e o obtido pelo método gravimétrico), indicado nos valores verticais, e os intervalos indicados no eixo horizontal.

Considerando o número relativamente pequeno de amostras usadas para construção dessa primeira versão do modelo, os resultados sugerem que a Espectroscopia de Infravermelho Próxima pode ser uma opção viável ao controle do TST em tempo quase real nas plantas de processamento do açaí e similares. Com o refinamento do modelo (aumentando e melhor especificando a base de dados), e padronizando os procedimentos, a diferença entre o modelo e o método gravimétrico tende a diminuir consideravelmente, aumentando a vantagem de se usar a técnica espectrométrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de o modelo desenvolvido ter apresentado boa capacidade de predição do teor de sólidos totais em bebidas de açaí, há a necessidade de se incorporar ao mesmo espectros de bebidas oriundas de diferentes processadores, locais e épocas de colheita, para reduzir os valores RMSEP e melhorar a acurácia e a capacidade de predição do modelo.

Referências

- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics**: a practical guide. New York: A Wiley-Interscience, 1998.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000.
- BOKOBZA, L. Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 6, n. 1, p. 3-17, 1998.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy**: and Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy. New York: Dover Publications, 1978.
- KOIZIMI, S. M. L. **Sistema integrado de análise e distribuição de resultados aplicados à bebida de açaí**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- MELLO, C. A. **Redes neurais e técnicas de pré-processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo**. 147 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.
- NICOLAÏ, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 46, p. 99-118, 2007a.
- NICOLAÏ, B. M.; THERON, K. I.; LAMMERTTYN, J. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, Amsterdam, v. 85, p. 243-252, 2007b.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- PEIRS, A.; SCHEERLINCK, N.; TOUCHANT, K.; NICOLAÏ, B. M. Comparison of Fourier Transform and Dispersive Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Apple Quality Measurements. **Biosystems Engineering**, london, v. 81, n. 3, p. 305-311, 2002.

PEIRS, A.; SCHENK, A.; NICOLAÏ, B. M. Effect of natural variability among apples on the accuracy of VIS-NIR calibration models for optimal harvest date predictions. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 35, p. 1-13, 2005.

PINHEIRO, R. V. R.; MARTELETO, L. O.; SOUZA, A. C. G. de; CASALI, W. W. D.; CONDÉ, A. R. Produtividade e qualidade dos frutos de dez variedades de goiaba, em Visconde do Rio Branco, Minas Gerais, visando ao consumo ao natural e à industrialização. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 31, p. 360-387, 1984.

REID, L. M.; O'DONNELL, C. P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, p. 344-353, 2006.

REITA, J.; PEANO, C.; SARANWONG, S.; KAWANO, S. An evaluating technique for variety compatibility of fruit applied to a near infrared Brix calibration system: a case study using Brix calibration for nectarines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 16, p. 83-89, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. N. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

TATTINI JUNIOR, V. **Etapas críticas na liofilização do pericárdio bovino**. 2008. 106 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica)- Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

WALSH, K. B. Commercial adoption of technologies for fruit grading, with emphasis on NIR. In: INFORMATION AND TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FRUIT AND VEGETABLE PRODUCTIONS - FRUTIC, 5, 2005, Montpellier. [**Anais...**][S. l.: s. n., 2005]. p. 399-407.

7. MICROFILTRAÇÃO DE POLPA DE AÇAÍ

*Renata Natsumi Haneda
Rita Margarete Donato Machado
Sergio Rodrigues Fontes*

INTRODUÇÃO

O crescente interesse comercial da polpa do açaí está atrelado ao aumento de estudos científicos nacionais e internacionais devido às suas características nutricionais e funcionais (ROGEZ, 2000; ALEXANDRE et al., 2004; GALLORI et al., 2004; POZO-INSFRAN et al., 2004; LICHTENTHÄLER et al., 2005; MERTENS-TALCOTT et al., 2008; PACHECO-PALENCIA et al., 2008) como a elevada presença de polifenóis, particularmente dos flavonóides antociânicos que são pigmentos hidrossolúveis responsáveis pela cor avermelhada do fruto (BOBBIO et al., 2000). As antocianinas tornaram-se conhecidas por sua elevada capacidade antioxidante, atuando na prevenção do aparecimento de doenças cardiovasculares e degenerativas (SEERAM et al., 2001; KRIS-ETHERTON et al., 2002; KONG et al., 2003; LIU, 2004; WALLE, 2004; LULE; XIA, 2005; NICHENAMETLA et al., 2006).

Como o açaí é um fruto brasileiro com grande potencial de mercado, torna-se interessante o estudo de processos que possam agregar valor e/ou que permitam sua aplicação em novos produtos. Atualmente, a conservação da polpa de açaí é feita pela combinação dos processos de pasteurização e congelamento, o que agrega um elevado custo ao produto (ROGEZ, 2000; ALEXANDRE et al., 2004). Neste contexto, os processos com membrana (microfiltração e ultrafiltração) constitui uma alternativa para a conservação e produção de suco clarificado de açaí, sendo uma tecnologia limpa sem a produção de resíduos e utilização de conservadores químicos, além da possibilidade da pasteurização a frio, que permite a preservação de componentes termossensíveis de interesse nutricional e sensorial, como os micronutrientes, as vitaminas e os componentes do aroma, sabor e cor (CHERYAN, 1998; PALLET et al., 2005; MALLADA; MENENDEZ, 2008).

Esse processo está sendo muito utilizado na indústria de bebidas com a finalidade de clarificar e/ou concentrar sucos de frutas devido à possibilidade de eliminação de diversas etapas do processamento tradicional, reduzindo tempo, energia, mão-de-obra e gastos com coadjuvantes de clarificação (VAILLANT et al., 1999; GIRARD; FUKUMOTO, 2000; PAULA et al., 2004; CIANCI et al., 2005; USHIKUBO, 2006).

No entanto, a microfiltração apresenta limitações como o declínio da vazão de filtrado (permeado ou vazão transmembrana), devido a interações físico-químicas entre o fluido processado e a membrana seletiva, formando a conhecida camada de resistência ou camada de polarização na superfície da membrana, bem como o bloqueio parcial e/ou total de poros da membrana. Este fenômeno pode ser significativo dependendo da natureza e complexidade do fluido, e da combinação membrana/fluido, tornando, num primeiro estágio, o processo inviável para aplicações industriais. No caso de sucos de frutas, a maior resistência ao fluxo do permeado é devido ao acúmulo de partículas da parede celular, compostas principalmente de materiais insolúveis como protopectina, celulose, hemicelulose e lignina, na membrana de filtração.

Os custos de limpeza da membrana são elevados, no entanto, podem ser minimizados e/ou adequados por parâmetros fluidodinâmicos, tratamento químico da membrana e pré-tratamento enzimático da matéria-prima. Tanto o tratamento pré-enzimático como o ajuste das condições operacionais também têm sido utilizados para minimizar a redução do fluxo do permeado durante a microfiltração de sucos de frutas (VAILLANT et al., 1999; PAULA et al., 2004; USHIKUBO, 2006). No caso de projetos para aplicações industriais, torna-se necessário verificar os limites de operação do processo e sua viabilidade econômica (BACCHIN et al., 2006).

Em particular, o processo com membranas de microfiltração compactadas em módulos industriais atende, há mais de uma década, o processo de concentração de suco de laranja (CAPANNELLI et al., 1994; VENTURI FILHO et al., 2003; PALLET et al., 2005), gerando um produto concentrado com boa qualidade, que atende atualmente o exigente mercado de exportação.

No entanto, o processamento com membranas de fluidos complexos como suco de maçã, umbu, açaí e outros, ainda não se encontra estabelecido para aplicação industrial. Para o caso particular e objeto deste capítulo, o processamento de açaí via micro e ultrafiltração tem, sim, sido investigado por alguns pesquisadores brasileiros. Porém, ainda há poucos resultados na literatura que garantam um bom entendimento dos mecanismos presentes no processo. Logo, é de fundamental importância a busca por conhecimento de parâmetros do processo, combinado com propriedades físicas e químicas da matéria prima (polpa de açaí), interações polpa/membrana, valores nutricionais e físico-químicos do permeado e alternativas para melhorias na vazão de permeado. Tal desenvolvimento pode contribuir com o ainda simplista mecanismo de processamento da polpa e auxiliar no conjunto de tecnologias que proporcionem o aprimoramento dos produtores primários e secundários, principalmente dos subprodutos oriundos do açaí.

Neste capítulo são apresentados fundamentos para entendimento do processo com membranas, suas vantagens e desvantagens, geometrias e origem de membranas, e algumas aplicações para obtenção de sucos de frutas.

PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

FUNDAMENTOS DA MICROFILTRAÇÃO

Com o objetivo de promover a separação de componentes de uma mistura fluida, a utilização de membranas em processo de microfiltração está associada ao bloqueio físico de um ou mais componentes presentes na mistura de fase líquida ou gasosa, a princípio em função do tamanho dos poros da membrana.

Os processos com membranas são classificados em função do intervalo de tamanho de poros, por exemplo, a microfiltração consiste na utilização de membranas com tamanho de poros entre 2 μm e 0,1 μm (1 μm = 10⁻⁰⁶m) (Figura 1). A ultrafiltração consiste na utilização de membranas com poros menores que 0,1 μm , em geral no intervalo de 0,01 μm a 0,001 μm . Outros intervalos para o tamanho de poro são aplicados como, por exemplo, no caso da nanofiltração, visando a retenção de sais. A micro e ultrafiltração são eficazes na separação de partículas entre 1 e 100 nm, que incluem proteínas e emulsões (leite), contaminantes microbiológicos (bactérias) e particulados (sucos).

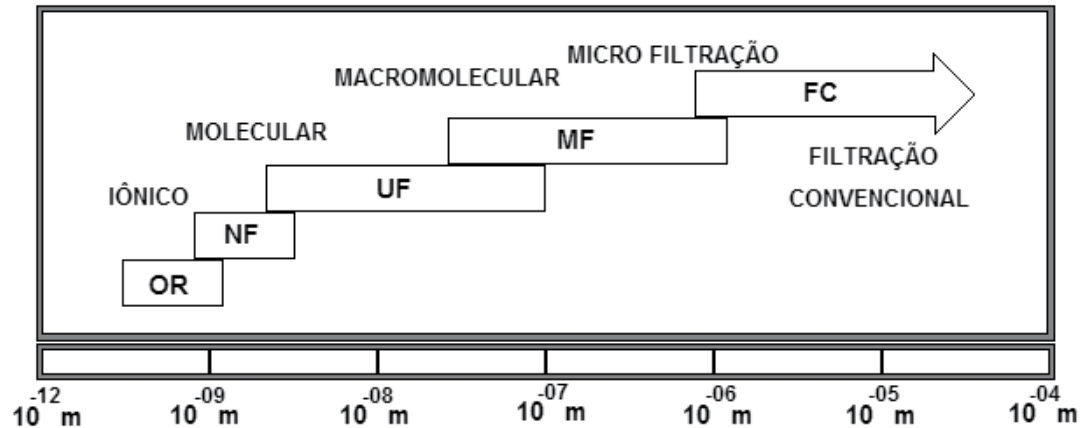


Figura 1. Espectro aproximado do processo com membranas.

Os processos de separação com membranas podem ser aplicados para duas configurações de transporte de fluido: corrente normal (perpendicular) à superfície de filtração (membrana) e corrente tangencial à superfície de filtração (membrana). Na configuração normal, também conhecida como *dead-end*, a corrente de fluido é direcionada perpendicularmente à membrana, sendo utilizada com maior frequência em escala laboratorial (Figura 2a). Na configuração tangencial, também conhecida como *cross-flow* (Figura 2b), a corrente de fluido é direcionada tangencialmente à membrana, sendo utilizada também em escala industrial em módulos de membranas tubulares ou planas.

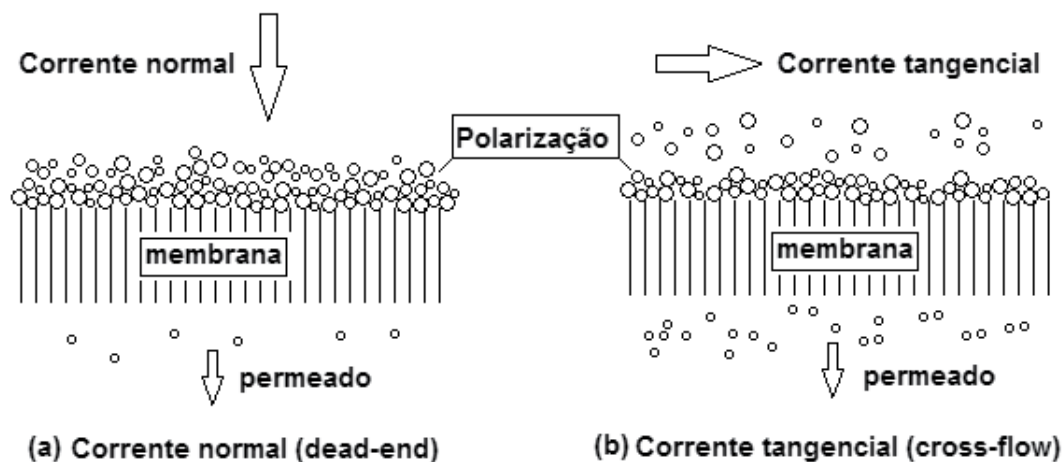


Figura 2. Configurações de processos de separação com membrana de microfiltração. (a) dead-end; (b) cross-flow.

Nas duas configurações apresentadas acima, a força de pressão promove o transporte do permeado através da membrana, enquanto a corrente principal de fluido (ou mistura em suspensão) fica retida pela membrana, com típico acúmulo de partículas na interface membrana/mistura fluida, configurando o fenômeno de polarização de concentração na superfície da membrana (ZEMAN; ZYDNEY, 1996).

Em comparação com a filtração normal (Figura 2a), a filtração tangencial (Figura 2b) apresenta maior fluxo de permeado, uma vez que a formação da camada de polarização (ou cake-layer como na literatura em inglês) é menos acentuada, causando menor bloqueio dos poros da membrana. A ação da circulação de fluido tangencialmente à membrana (parede tubular) proporciona condições fluidodinâmicas de cisalhamento na superfície da estrutura filtrante, favorecendo a redução e/ou remoção da camada de polarização. Isto pode ser visualizado na Figura 2b, na qual há um menor acúmulo de particulados junto à membrana, gerando maior fluxo de permeado.

Geralmente, na microfiltração tangencial ocorre um rápido aumento da camada de polarização no início do processo, porém essa camada tende a se estabilizar ao longo da filtração. Inversamente à formação da camada de polarização, o fluxo de permeado diminui com o tempo com tendência a um valor constante.

Os mecanismos que justificam o declínio do fluxo de permeado têm suas origens nas interações físico-químicas entre a membrana e fluido do processo. O declínio do fluxo de permeado é atribuído aos seguintes fenômenos dinâmicos:

- i) concentração de polarização, conhecida na literatura em inglês como *cake-layer*;
- ii) formação da camada gel-polarizada;
- iv) constrição de poros devido à adsorção de componentes do fluido na membrana;
- v) bloqueio parcial ou total de poros;
- vi) adsorção irreversível, conhecida na literatura em inglês como *fouling*.

Tais mecanismos são complexos e governam o processo de filtração, sendo de fundamental importância o seu entendimento para controle, otimização e viabilidade do processo para instalação industrial.

A formação da camada gel-polarizada e da *cake-layer* são fenômenos causados pela concentração de polarização, no entanto, são fenômenos dinâmicos que podem em várias configurações serem parcialmente reversíveis com a implantação de fluxo reverso e uso de detergentes especiais. Porém, podem contribuir com impregnações superficiais e internas irreversíveis (conhecidas por *fouling*).

Para compreender tais fenômenos, o modelo de resistência em séries é muito utilizado e é descrito na prática pela equação:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_p + R_f)}$$

em que

J é o fluxo transmembrana (ou permeado). ΔP é a pressão transmembrana, μ é a viscosidade do fluido e R_m , R_p e R_f correspondem respectivamente à resistência hidráulica da membrana, resistência da polarização e resistência da impregnação irreversível (*fouling*).

Além do modelo de resistência em séries, o modelo de bloqueio é útil para quantificar as condições de declínio do fluxo transmembrana, combinando padrões de polarização. O modelo de bloqueio na filtração tangencial foi desenvolvido por Koltuniewicz e Field (1996) e posteriormente por Arnot et al. (2000), no qual os mecanismos do declínio do fluxo transmembrana foram examinados para filtração tangencial (*cross-flow*) e comparados com diferentes modelos da literatura. A Figura 3, adaptada do trabalho de Koltuniewicz e Field (1996), mostra diferentes condições de bloqueio que podem ocorrer durante a microfiltração tangencial.

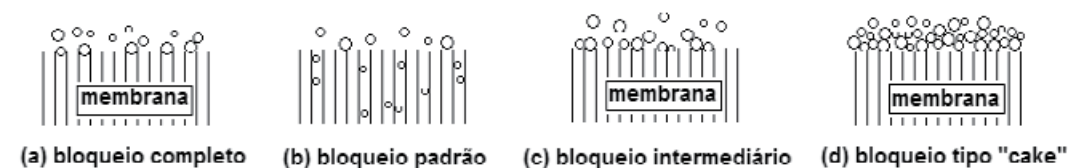


Figura 3. Condições do modelo de bloqueio (*blocking law*), adaptado de Koltuniewicz e Field (1996).

Os modelos de bloqueio e resistência têm sido utilizados por vários pesquisadores em processos com misturas complexas, como emulsões, suspensões macromoleculares e processamento de sucos (CASSANO et al., 2007a; MIRSAEEDGHAZI et al., 2010; RAI et al., 2010; USHIKUBO et al., 2007), tornando-se uma ferramenta de análise do processo para apoio de projetos em escala industrial.

Numa investigação experimental, Haneda e Fontes (2008) aplicaram a microfiltração tangencial para a retenção de bactérias e clarificação do suco de açaí. No mesmo trabalho, foi identificada a formação da camada de polarização numa membrana comercial de α -alumina (Al_2O_3) com tamanho médio de poro de $1,2\mu m$. O fenômeno de polarização (*cake-layer*) foi verificado com a técnica de microscopia eletrônica (MEV), como observado na Figura 4.

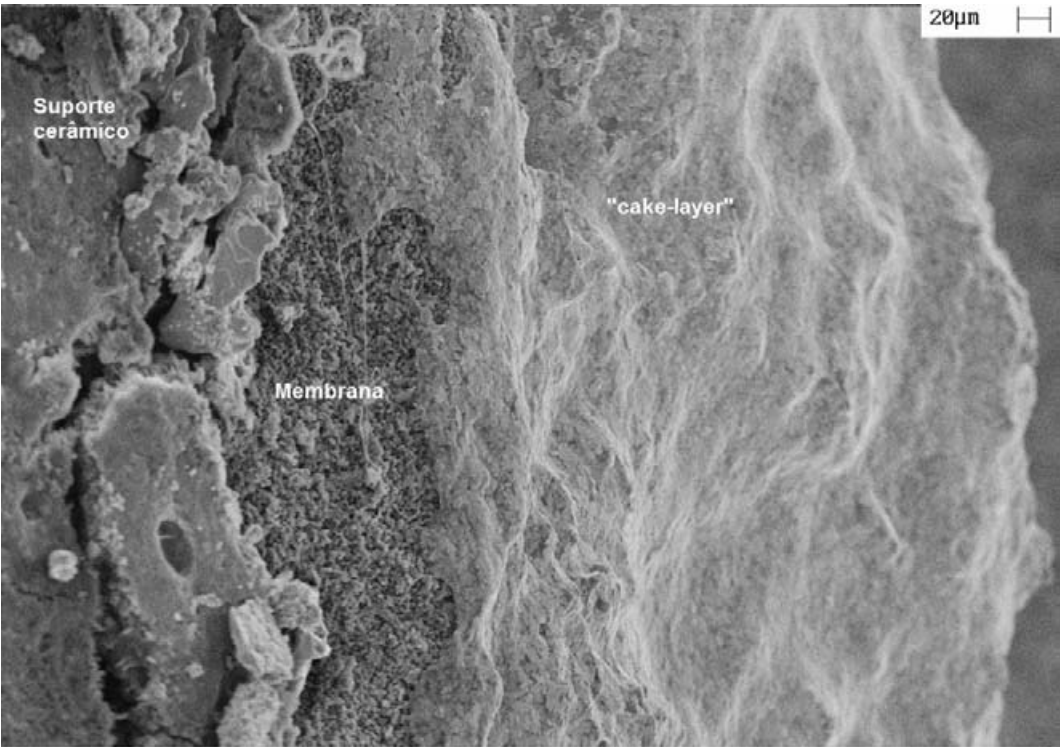


Figura 4. Imagem real da camada de polarização (*cake-layer*) extraído do trabalho de Haneda e Fontes (2008). Copyright ASME/2008.

Os componentes formadores da camada de polarização correspondem aos sólidos suspensos presentes na polpa de açaí, como ilustrado na Figura 5a. Como consequência dessa filtração, observa-se que o produto resultante é livre de sólidos suspensos, como ilustrado na Figura 5c.

Em processos de micro e ultrafiltração a concentração de polarização contribui com a maior resistência no declínio da vazão transmembrana. A espessura da camada de polarização pode ser reduzida com o aumento da turbulência do escoamento, podendo promover uma condição de operação com maior fluxo de permeado.

Para atender volumes de processo em escala piloto e industrial, cartuchos ou módulos

de membranas com área de permeação da ordem de dezenas de m^2 são aplicados. Para tanto, tais estruturas microporosas podem ser feitas por diversos processos de manufatura bem estabelecidos na literatura da engenharia de materiais (LI, 2007; HABERT et al., 2006). Dentre as técnicas de manufatura de membranas porosas, pode-se citar: sol-gel, colagem de suspensões com alta concentração de sólidos, extrusão e prensagem isostática (FORTULAN et al., 2006).

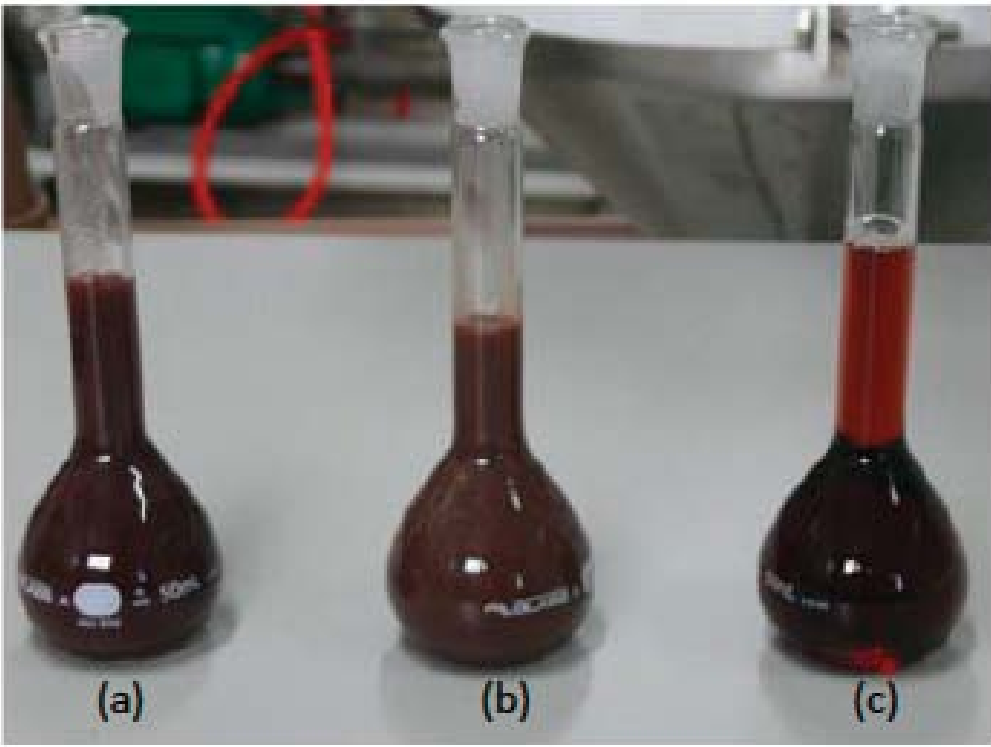


Figura 5. Foto (a) polpa de açaí diluída, (b) retentado e (c) suco clarificado.

O processo de prensagem isostática possui bom desempenho, pois possibilita a fabricação de multicamadas, homogeneidade em cada camada, transição bem definida entre camadas e flexibilidade, oferecendo à membrana maior vida útil pré-limpeza e maior flexibilidade para o emprego em catálise (quando esta for requerida). Membranas tipo bi-camada manufaturadas pelo processo de prensagem isostática podem ser verificadas nos trabalhos de DelColle (2010) e DelColle et al. (2011).

Na Figura 6a a configuração multicanal é ilustrada com o meio poroso ou suporte da membrana (1) e o meio microporoso seletivo ou a membrana propriamente dita (2). Na Figura 6b, a estrutura bicamada é destacada esquematicamente com o suporte (1), a membrana (2), a camada de polarização, a camada gel-polarizada e possível adsorção irreversível na membrana.

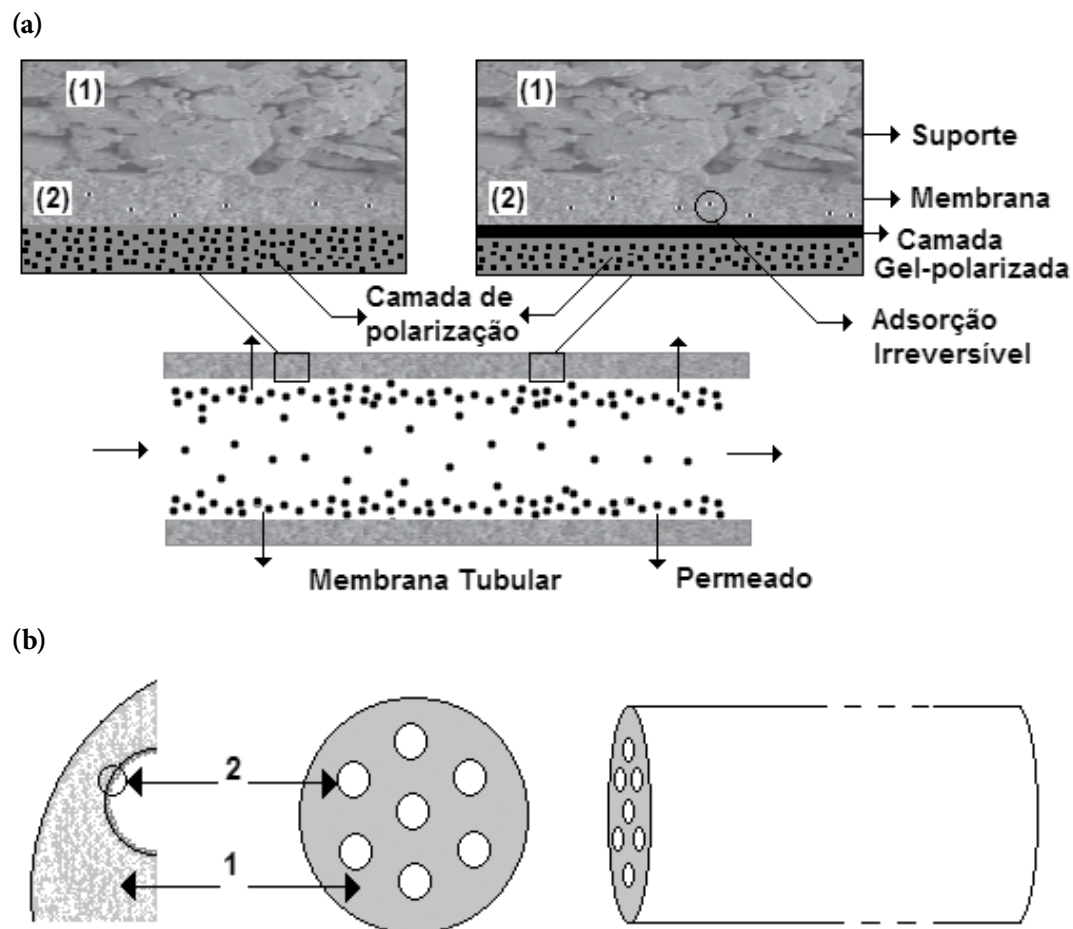


Figura 6. Estrutura bi-camada resultante da manufatura de membranas cerâmicas. (a) Membrana multitubular - estrutura em bicamada, na qual “1” é o suporte e “2” é a membrana; (b) desenho esquemático da camada de polarização e camada gel-polarizada junto à membrana tubular estruturada em bicamada.

Podemos encontrar membranas confeccionadas com diferentes materiais, sendo mais frequente o uso de base cerâmica (membranas inorgânicas), como alumina, óxidos metálicos e metais, e o uso de base polimérica (membranas orgânicas), como acetato de celulose, polissulfonadas, olietersulfonadas, nylon, politetrafluoretileno, polipropileno, celulose regenerada e policarbonada.

A seleção de membranas poliméricas ou inorgânicas para o processo de filtração dependerá de seu custo, durabilidade e facilidade de limpeza, além dos fatores hidrodinâmicos como velocidade tangencial, pressão transmembrana e características físico-químicas da matéria prima a ser processada.

Membranas poliméricas são mais facilmente encontradas para uma ampla faixa de tamanhos dos poros, com maior facilidade e menor custo de fabricação, proporcionando módulos de menores tamanhos e boa compactação de área. Habert et al. (2006) ressaltam que membranas poliméricas na forma de fibra oca (tubular) têm grande aceitação devido à relação de área de permeação e volume do módulo superior em comparação às demais. Por outro lado, membranas cerâmicas permitem filtração com alta velocidade tangencial (escoamento turbulento) e com pressões elevadas; são resistentes a temperaturas acima de 300 °C, a solventes orgânicos e a uma extensa faixa de pH; podem ser limpas com vapor e esterilizadas com ácidos, apresentando em geral uma longa vida operacional.

O desenvolvimento de novas tecnologias favorece a fabricação de membranas com superfície modificada como, por exemplo, através da imobilização de enzimas e alterações físico-químicas na superfície de permeação (ZEMAN; ZYDNEY, 1996).

A retenção de microrganismos em sucos é uma das aplicações dos processos com membranas modificadas. Em geral, as membranas mais eficazes possuem baixa tamanho de poros inferiores a 0,5µm, como mostram as pesquisas de Kolega et al. (1991), Suchecka et al. (2003) e Haneda et al. (2006). Pesquisas foram desenvolvidas para aprimorar a retenção de bactérias em membranas com poros maiores que 0,6µm através da ação bactericida de nanopartículas de prata impregnadas na superfície da membrana (HANEDA et al., 2006). As membranas devem ser projetadas para atender objetivos particulares na separação de misturas sólido/líquido, líquido/líquido e gás/líquido, em aplicações como: clarificação, purificação de água, recuperação residual de tintas, concentração de proteínas do soro do queijo, recuperação da goma na indústria têxtil, recuperação da fase água em emulsões.

As generalidades e fundamentos apresentados neste tópico objetivaram apresentar ao leitor primário as definições iniciais do processo com membranas, bem como características gerais, mecanismos mais comuns e aplicações. O universo do conhecimento na área de ciência e tecnologia de membranas é extenso e multidisciplinar, sendo muito promissor principalmente na industrialização de sucos.

APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE AÇAÍ

RETENÇÃO DE BACTÉRIAS

CONTAMINAÇÃO NA CADEIA PRODUTIVA DO AÇAÍ

Todo produto alimentício, para ser considerado seguro, não pode oferecer risco à saúde do consumidor, no entanto produtos como a polpa de açaí são altamente suscetíveis à contaminação por agentes etiológicos à deterioração físico-química. Isto ocorre devido à elevada atividade de água e presença de nutrientes que podem atuar como meio de cultura para muitos microrganismos. A alta carga microbiana presente na polpa de açaí, além de ser uma provável causadora de intoxicações e infecções, pode ser responsável por alterações nas propriedades organolépticas (como cor e sabor). Desta forma, a segurança alimentar passa a ser um fator importante ao longo de toda a cadeia produtiva do açaí.

Os frutos do açaí perdem a sua qualidade gradativamente após a colheita, e sua contaminação está diretamente relacionada aos procedimentos de colheita e à própria carga microbiana natural contida na fruta, a qual é elevada nos estabelecimentos de produção e comercialização desse produto regional (NOGUEIRA et al., 1995; MELO et al., 2009),

cabendo ressaltar que o tempo máximo de conservação do fruto é de apenas 12 horas, mesmo sob refrigeração (ALEXANDRE et al., 2004). Na etapa de pós-colheita, a preservação dos frutos do açaizeiro pode ser prolongada, mantendo-os em ambientes com temperatura em torno de 10°C (NOGUEIRA et al., 2005). Esta refrigeração retarda o crescimento da maioria dos microrganismos, sendo também eficaz na redução da atividade enzimática que degrada a qualidade das frutas (CENCI, 2008).

PROCESSOS DE CONSERVAÇÃO DO AÇAÍ

Atualmente, um dos processos de conservação do açaí mais utilizados é o congelamento, no entanto, nem todos os produtores regionais conseguem investir em equipamentos como as câmaras frias. Este fato é muito preocupante, uma vez que o processo de degradação do açaí é acelerado, principalmente pela temperatura elevada nas áreas de produção e comercialização, sendo o transporte refrigerado fundamental para prolongar a vida útil do produto minimamente processado. Outras técnicas de conservação de sucos e polpas são: a pasteurização, que elimina os microrganismos patogênicos, e a concentração térmica, na qual há redução da atividade de água do produto (CIANCI et al., 2005). Porém, ambos os processos utilizam temperaturas elevadas que provocam, entre outros fatores, perdas de nutrientes e degradação de cor. Cassano et al. (2007b) estudaram a técnica de concentração térmica e relataram que a menor atividade de água do suco concentrado em relação ao suco natural é uma clara defesa contra o crescimento de microrganismos, o que pode prorrogar o prazo de validade do suco. No entanto, o sabor que corresponde a uma das características originais mais importantes da fruta para comercialização pode se alterar (JIAO et al., 2004; CIANCI et al., 2005). Além das preocupações de contaminação durante essas etapas de produção, atenção deve ser dispensada durante as pesquisas para o tempo de vida de prateleira e para a contaminação dos produtos derivados desta fruta após o processamento, para que sejam comercializados adequadamente (sem riscos de contaminação) e possuam boa qualidade. Atualmente, há uma busca relevante por outras tecnologias que possam aprimorar a produção de sucos de frutas, polpas e seus derivados por processos não-térmicos e não-químicos, buscando-se novas alternativas à eliminação de microrganismos, à clarificação de sucos e até mesmo o aprimoramento dos aspectos estéticos através da remoção de sólidos suspensos. Nesse contexto, pesquisadores vêm estudando a tecnologia de separação por membranas, microfiltração, como uma alternativa não-térmica à conservação e à clarificação de sucos de açaí (HANEDA, 2010; BOROVNIK, 2011), por ser considerada uma tecnologia limpa, que não produz resíduo e não utiliza conservante químico, e assim torna-se adequada ao processamento de sucos de frutas (CHERYAN, 1998). A tecnologia de membranas apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de compostos bioativos presentes em frutas, uma vez que permite a concentração de compostos sem mudança de fase, a redução do uso de produtos químicos e a proteção de compostos termicamente sensíveis. Cabe ressaltar que um dos fatores para o sucesso do processo de microfiltração no processamento de sucos e polpas é a utilização de baixas temperaturas que contribuem para a manutenção das características originais das frutas.

PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO PARA RETENÇÃO DE MICRORGANISMOS

O processo de microfiltração permite realizar a clarificação de bebidas sem a utilização de métodos químicos, mantendo a qualidade e o sabor do produto. A filtração com membranas retém microrganismos, sólidos suspensos e demais componentes responsáveis pela turbidez de sucos, vinhos e cervejas. Tal processo elimina a necessidade de centrifugação, sedimentação, filtros, prensa e outras operações caras, demoradas e trabalhosas (PAM, 2011). Atualmente, a aplicação de membranas no processamento de polpas de frutas brasileiras não está sendo orientada simplesmente para a obtenção de sucos clarificados, pois o mercado nacional requer principalmente sucos polposos. Assim, reconstituição de sucos por reincorporação da fração retida pasteurizada é possível e foi demonstrada em suco de laranja (PALLET et al., 2005). A utilização de membrana tem por objetivo principal realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusividade, etc). Devido a esta relevância, a membrana torna-se a ferramenta mais importante do processo de filtração, uma vez que a retenção das partículas e microrganismos ocorrerá nela, devendo assim possuir boa resistência mecânica, porém espessura fina que permita vazão de permeação elevada. Essas membranas de microfiltração são normalmente avaliadas através de testes de retenção microbiana. Dependendo do tamanho do poro da membrana, o microrganismo apropriado é selecionado (Tabela 1) e cresce no específico meio de cultura para uma concentração que resultaria em uma cobertura de células do tipo monocamada na superfície da membrana. Isto porque é assumido que, primeiramente, a peneiração e, posteriormente, a adsorção são provavelmente os mecanismos pelos quais estas partículas são rejeitadas pela membrana (CHERYAN, 1998).

Tabela 1. Microrganismos utilizados para testes de retenção em membranas de microfiltração.

Tamanho do poro (µ)	Organismo	Meio de cultura
0,1	<i>Acholeplasma laidlawii</i>	Meio de Hayflick
0,2	<i>Pseudomonas diminuta</i>	Caldo lactose salino
0,45	<i>Serratia marcescens</i>	Agar Peptonado de Wilson
0,8	<i>Bacillus subtilis</i> ou <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Extrato de Glicose de Triptona
1,2	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Extrato de Glicose de Triptona

Fonte: Adaptado de Cheryan (1998).

Girard e Fukumoto (2000) afirmaram que todas as leveduras e bolores e a maioria das bactérias são retidas por membranas de microfiltração de tamanho médio de poro de 0,45 µm, devido ao desenvolvimento de uma camada gel sobre a superfície da membrana. Mas

os mesmos autores relataram que as membranas de microfiltração com tamanho de poros próximos de 0,8 µm também apresentam grande potencial para permitir a produção de filtrados estáveis comercialmente. No entanto, para utilizar membranas de filtração numa produção segura de bebidas, recomenda-se tamanho médio de poro de 0,2 µm ou menor (SCHNEIDER; CZECH, 1994).

O uso de membranas com tamanho médio de poros entre 0,4µm e 0,2µm é caracterizado por fluxos transmembrana muito baixos, tornando o processo inviável para a indústria de bebidas. Entretanto, membranas com tamanho médio de poro maior do que 0,4 µm têm sido testadas para esterilizar, estabilizar e clarificar produtos alimentícios, tais como soro de leite (MERIN, 1984) e suco de laranja e limão (CAPANNELLI et al., 1994).

Gao et al. (1997) avaliaram, durante seis meses, a estabilidade física de suco de maçã obtido por filtro estéril e por ultrafiltração. Através da análise de proteínas que causam a turbidez, eles verificaram que a membrana de ultrafiltração de 10kDa foi eficiente na remoção dessas proteínas, reduzindo a formação da turbidez no suco durante o seu armazenamento. Por sua vez, Bruijn et al. (2003), ao utilizarem membranas de 15kDa, verificaram que a turbidez do suco de maçã ultrafiltrado aumentou durante a estocagem, seguindo um modelo exponencial. Suco de caju clarificado por microfiltração em membranas com tamanho de poro de 3µm, após pré-tratamento com 0,1% da enzima tanase, apresentou estabilidade física e microbiológica durante dois meses, quando mantido sob refrigeração (CAMPOS et al., 2002).

A preservação das características originais dos alimentos, pelo maior tempo possível, após a sua transformação, é um dos grandes objetivos da indústria de alimentos. Assim, as condições do ambiente de armazenamento, tais como temperatura, umidade, luminosidade, bem como o tipo e o material da embalagem utilizada, são aspectos que devem também ser avaliados e controlados, visando à manutenção da qualidade dos produtos durante a sua vida-de-prateleira.

Resultados experimentais da pesquisa de Haneda (2010), realizados com as membranas comerciais de tamanho nominal de poros de 0,8µm e 1,2µm, apresentaram índices de retenção bacteriana (*E. coli* CCT 0549) de aproximadamente 99%. Estes valores de retenção indicam que o processo de microfiltração tangencial, utilizando-se destas membranas, é um bom alternativo isotérmico para a retenção da *E. coli* CCT0549. Silva et al. (2005) também constataram a eficiência da microfiltração como método alternativo de conservação de suco de maracujá e evidenciaram a importância dessa técnica no processamento de sucos orgânicos.

A microfiltração, até mesmo na indústria de laticínios, é aplicada na remoção física de células somáticas, remoção de gordura do soro e enriquecimento micelar do leite para fabricação de queijos (BRANS et al., 2004; SANTOS et al., 2006).

NOVAS APLICAÇÕES NO PROCESSAMENTO DE AÇAÍ

O crescente interesse comercial da polpa do açaí está atrelado ao aumento de estudos científicos nacionais e internacionais devido às suas características nutricionais e funcionais. Além de ser considerado um alimento de alto valor nutricional com elevado percentual de lipídios, proteínas e minerais, assim como quantidades consideráveis de fibra alimentar, particularmente a insolúvel (YUYAMA et al., 2004), o açaí é considerado um

alimento nutracêutico face ao seu elevado conteúdo de antocianinas, (BOBBIO et al., 2000; ROGEZ, 2000; GALLORI et al., 2004; POZO-INSFRAN et al., 2004; LICHTENTHÄLER et al., 2005; MERTENS-TALCOTT et al., 2008; PACHECO-PALENCIA et al., 2008) que são compostos polifenólicos com reconhecida capacidade antioxidante, atuando na prevenção do aparecimento de doenças cardiovasculares e degenerativas (SEERAM et al., 2001; KRIS-ETHERTON et al., 2002; KONG et al., 2003; LIU, 2004; WALLE, 2004; LULE; XIA, 2005; NICHENAMETLA et al., 2006). As antocianinas conferem a cor avermelhada ao fruto do açaí e correspondem aos pigmentos mais importantes das plantas vasculares; sendo inócuos e de fácil incorporação em meio aquoso, tornando-os interessantes como corantes naturais hidrossolúveis. Esses pigmentos são responsáveis pelas cores laranja, vermelho e azul (e suas combinações) de muitas flores, frutas e vegetais (GALLORI et al., 2004; POZO-INSFRAN et al., 2004; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

No entanto, as antocianinas são altamente instáveis e muito susceptíveis à degradação, sendo sua estabilidade afetada por diversos fatores como pH, temperatura de estocagem, estrutura química, concentração, luz, oxigênio, solventes e pela presença de enzimas, outros flavonóides, proteínas e íons metálicos (POZO-INSFRAN et al., 2004; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

A manutenção da funcionalidade em alimentos processados é um ponto importante a ser levado em consideração quando se processa alimentos que são fontes importantes de compostos que possam promover a saúde dos indivíduos. Como o açaí é um fruto brasileiro com grande potencial de mercado, torna-se interessante o estudo de processos que possam agregar valor e/ou que permitam sua aplicação em novos produtos. Nos últimos anos, a indústria de alimentos tem desenvolvido um grande interesse nos processos de separação por membranas. No entanto, um dos pontos críticos na utilização industrial da microfiltração tangencial no processamento de sucos é a diminuição do fluxo do permeado ao longo do processo devido a elevada concentração de sólidos solúveis e insolúveis presentes na matéria-prima. Vários mecanismos estão envolvidos na redução do fluxo do permeado como o fenômeno da polarização e a incrustação (*fouling*). No caso de sucos de frutas, a maior resistência ao fluxo do permeado é devido à acumulação de partículas da parede celular, compostas principalmente de substâncias pécicas, celulose, hemicelulose e lignina, na membrana de filtração. O tratamento pré-enzimático da matéria-prima, bem como o ajuste das condições operacionais, tem sido utilizado para minimizar a redução do fluxo do permeado durante a microfiltração de sucos de frutas (VAILLANT et al., 1999; PAULA et al., 2004; Yu; LENCKI, 2004; USHIKUBO, 2006).

Pré-tratamento enzimático com pectinases, celulasas e hemicelulasas de microrganismos têm sido utilizadas no processamento de sucos de frutas para reduzir a viscosidade e aumentar a eficiência de filtração e de clarificação. O efeito sinérgico da combinação dessas enzimas é considerado importante no tratamento enzimático da polpa de frutas e vegetais para uma adequada liquefação devido à despolimerização dos polissacarídeos insolúveis da parede celular que constituem, em sua maioria, os sólidos suspensos após extração dos sucos. A hidrólise enzimática das paredes celulares aumenta o rendimento de extração, diminui o conteúdo de açúcares, de matéria seca solúvel, de ácidos galacturônicos e de acidez titulável. A polpa resultante tem baixa viscosidade e a quantidade de resíduos da polpa é reduzida (VAILLANT et al., 1999; WHITAKER et al., 2003; UENOJO; PASTORE, 2007).

A utilização de pré-tratamento enzimático para reduzir o teor de polpa e aumentar o desempenho do processo de microfiltração de sucos de frutas é citada em diversas pesquisas. Vaillant et al. (1999) verificaram que o pré-tratamento com pectinase e celulasas aumentou o fluxo do permeado no processo de microfiltração de suco de maracujá utilizando membranas cerâmicas com 0,2 µm de poro. Paula et al. (2004) também avaliaram o pré-tratamento enzimático na obtenção de suco clarificado de maracujá por microfiltração tangencial utilizando um preparado enzimático comercial que continha atividade pectinolítica e celulolítica que permitiu a hidrólise de polissacarídeos solúveis e sólidos suspensos, constituídos por polissacarídeos da parede celular.

Cianci et al. (2005) utilizaram o processo de microfiltração tangencial com membrana tubular de polietersulfona com tamanho de poro de 0,3 µm para a obtenção de suco de caju clarificado. A polpa de caju congelada foi submetida ao pré-tratamento enzimático realizado com preparado enzimático comercial com atividade pectinolítica. Os autores observaram que a microfiltração contribuiu para um maior aproveitamento do pseudofruto através da obtenção de um suco de caju clarificado e concentrado com alto teor de vitamina C.

Na microfiltração de polpa diluída de umbu, o tratamento pré-enzimático contribuiu para o aumento do fluxo, pois reduziu a resistência gerada pela camada polarizada. A maior velocidade tangencial também influenciou positivamente no valor de fluxo de permeado, em consequência da remoção da camada polarizada pelas forças de arraste das partículas da polpa (USHIKUBO, 2006).

No processo de clarificação de sucos de frutas pode ocorrer também retenção de compostos de interesse nutricional e funcional pela membrana de filtração. Estudos que verificaram uma redução na concentração de antocianinas em suco clarificado de açaí em comparação à polpa, sugerem que as diferenças entre esses dois produtos possam ser diminuídas através de procedimentos de processamento de alimentos que possibilitem romper a matriz de sólidos insolúveis para liberar antocianinas adicionais em sucos clarificados (PACHECO-PALENCIA et al., 2007; MERTENS-TALCOTT et al., 2008).

Nesse sentido, o uso de enzimas que despolimerizam os polissacarídeos da parede celular podem auxiliar tanto na extração de antocianinas como no aumento do desempenho do processo de microfiltração.

Dados na literatura sugerem que a extração de polifenóis da casca de frutas como a uva e a groselha negra pode ser o resultado da liberação randomizada desses compostos da parede celular da casca em resposta à progressiva degradação enzimática dos polissacarídeos da parede celular. Tais dados indicam também que o uso de concentrações elevadas de enzimas pode aumentar o rendimento de suco e a quantidade de polifenóis extraídos, indicando uma correlação linear positiva entre degradação de polissacarídeos e quantidade liberada de polifenóis (BAGGER-JØRGENSEN; MEYER, 2004).

Em estudos realizados no laboratório do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF-EESC/USP) com polpa de açaí sem pré-tratamento enzimático foi possível observar que a microfiltração tangencial utilizando membranas cerâmicas comerciais de alumina (Al₂O₃) de tamanho de poro de 0,2, 0,6 e 1,2 µm produziu suco clarificado de açaí de cor vermelho claro. Os resultados indicaram que ocorreu grande retenção de partículas diversas, incluindo glóbulos de gordura, sólidos particulados, bactérias e pigmentos pelas membranas, ocasionando diminuição do fluxo do permeado e da concentração inicial de polifenóis totais (FONTES; CAMINOTO, 2007; HANEDA, 2010). Resultados preliminares

de pesquisas que estão sendo conduzidas em continuidade ao estudo da utilização da tecnologia de microfiltração tangencial para obtenção de suco clarificado de açaí no NETeF, indicam efeito positivo do tratamento enzimático no desempenho da membrana quanto ao fluxo do permeado e na extração de polifenóis da polpa de açaí diluída durante o processo de microfiltração tangencial utilizando membrana cerâmica com 0,8 µm de tamanho de poro (MACHADO et al., 2011).

Com base na escassez de dados de composição química do açaí e no potencial de desenvolvimento de novos produtos ainda não completamente explorado, Cruz (2008) investigou as alterações na composição do açaí durante a maturação assim como a influência do tratamento enzimático e da microfiltração sobre os compostos bioativos e sua atividade antioxidante *in vitro*. Os resultados obtidos mostraram que as antocianinas do açaí somente são produzidas ao final da maturação e que tanto os teores de compostos fenólicos totais quanto à atividade antioxidante apresentaram ligeira queda no início da maturação e um aumento considerável ao final da mesma. A extração de compostos fenólicos foi aumentada com o tratamento enzimático a 40°C durante a etapa de maceração dos frutos e a centrifugação da polpa de açaí como etapa preliminar para a clarificação via microfiltração foi eficiente na redução dos sólidos totais. As frações obtidas após a microfiltração da polpa centrifugada (permeado e retido) apresentaram concentrações significativas de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Os resultados obtidos por Cruz (2008) confirmam a potencialidade do açaí em termos de composição, bem como a viabilidade técnica da aplicação de novos processos na cadeia de processamento do açaí. Além disso, o autor sugere que as frações obtidas na microfiltração do açaí, retida e suco clarificado, podem ser utilizadas no desenvolvimento de novos produtos. O suco clarificado poderia ser utilizado como base para geléias finas, repositores de sais, refrigerantes e a fração retida, em produtos tais como néctares prontos para o consumo, iogurtes, recheios e sorvetes.

Além do processamento de polpa de açaí utilizando a tecnologia de microfiltração para obtenção de suco clarificado, também estão sendo estudados processos de separação por membranas que auxiliem na retenção de compostos de interesse, como os pigmentos antociânicos que podem ser utilizados na indústria de alimentos sem que ocorra perda de suas propriedades funcionais. Como exemplo, pode-se citar o trabalho realizado por Borovik (2011) que teve como objetivos a avaliação do tratamento enzimático da polpa de açaí no desempenho do processo de microfiltração, bem como, o fracionamento dos compostos presentes na polpa e a concentração de antocianinas utilizando membranas poliméricas através do processo sequencial de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. O pré-tratamento enzimático da polpa de açaí utilizando as enzimas celulase e pectinase de forma equitativa foi importante na melhora do desempenho do processo, resultando no aumento do fluxo de permeado. Os processos sequenciais com membranas resultaram em produtos com reduzido teor de gordura, fibras e proteínas, sendo que o retentado resultante da ultrafiltração apresentou a maior concentração de antocianinas. A partir dos resultados obtidos neste estudo, o autor sugere a investigação da aplicação do retentado, obtido a partir da ultrafiltração, como corante na indústria de alimentos.

Diferentemente dos processos de separação por membranas, o estudo realizado por Tonon (2009) teve como objetivo principal a obtenção do suco de açaí em pó, através do processo de secagem por atomização (*spray drying*), avaliando a influência do uso de diferentes

agentes carreadores (maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca) nas propriedades físico-químicas das partículas produzidas, como umidade, atividade de água, distribuição do tamanho de partículas, cor, polifenóis totais, antocianinas e atividade antioxidante, dentre outras. Com exceção da fécula de mandioca, que resultou em uma menor retenção das antocianinas totais, todos os agentes proporcionaram uma proteção

semelhante a esses compostos durante o processo de secagem. Levando-se em consideração as vantagens apresentadas pela maltodextrina 10DE, tais como alta solubilidade, baixa viscosidade, ausência de sabor e principalmente seu baixo custo, e considerando-se os resultados obtidos neste trabalho, o autor concluiu que foi o carreador mais adequado para a produção do suco de açaí em pó.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação da tecnologia de separação por membranas na indústria de sucos e bebidas é promissora em muitos aspectos, incluindo a melhora na qualidade estética e nutricional das bebidas e sucos já normalmente industrializados e o desenvolvimento de novos produtos. Com recentes desenvolvimentos tecnológicos na área de membranas têm sido possível efetuar o fracionamento de componentes de interesse para elaboração de novos ingredientes funcionais, bem como a capacidade das membranas em estabilizar características físico-químicas e microbiológicas dos produtos derivados de sucos de frutas.

Atualmente encontram-se no Brasil pesquisadores em universidades e centros de pesquisa que vêm ao longo das últimas décadas somando informações fundamentais e aplicações acerca do processamento de açaí e outros frutos tropicais.

Referências

ALEXANDRE, D; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D. Conservação do açaí pela tecnologia de obstáculos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 114 – 119, 2004.

ARNOT, T. C.; FIELD, R. W.; KOLTUNIEWICZ, A. B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Mechanisms and modeling of flux decline. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 169, p. 1-15, 2000.

BACCHIN, P; AIMAR, P; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 281, p. 42-69, 2006.

BAGGER-JØRGENSEN, R; MEYER, A. S. Effects of different enzymatic pre-press maceration treatments on the release of phenols into blackcurrant juice. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 219, n. 6, p. 620–629, 2004.

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

BOROVÍK, C. P. B. **Fracionamento de polpa de açaí e concentração de antocianinas utilizando membranas poliméricas**. 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BRANS, G.; SCHROËN, C. G. P. H.; VAN DER SMAN, R. G. M.; BOOM, R. M. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 243, n. 2, p. 263-272, 2004.

BRUIJN, J. P. F.; VENEGAS, A.; MARTÍNEZ, J. Á.; BÓRQUEZ, R. Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, [S. l.], v. 36, p. 397-406, 2003.

CAMPOS, D. C. P.; SANTOS, A. S.; WOLKOFF, D. B.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C.; COURI, S. Cashew apple juice stabilization by microfiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 148, p. 61-65, 2002.

CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A.; MUNARI, S.; LISTER, D. G.; MASCHIO, G.; BECCHI, I. The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 21, n. 4, p. 473-483, 1994.

CASSANO, A.; CONIDI, C.; TIMPONE, R.; D'AVELLA, M.; DRIOLI, E. A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 80, p. 914 – 921, 2007a.

CASSANO, A.; DONATO, L.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of kiwifruit juice: operating parameters. Juice quality and membrane fouling. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, p. 613-621, 2007b.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. Á.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 4, p. 859-871, 2009.

CENCI, SA. **Reduzir perdas com o morango**. 2008. Disponível em: <http://www.frutas.radar-rs.com.br/frutas/morango/reduzir_perdas_com_o_morango.htm>. Acesso em: 14 abr. 2010.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. 1st ed. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998. 527 p.

CIANCI, F. C.; SILVA, L. F. M.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M. Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 579-583, 2005.

CRUZ, A. P. G. **Avaliação da influência da extração e microfiltração do açaí sobre sua composição e atividade antioxidante**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática e uso de sacarose como agente porogênico para separação de emulsões óleo de soja/água por microfiltração tangencial**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DELCOLLE, R.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture and Characterization of Ultra and Microfiltration Ceramic Membranes by Isostatic Pressing. **Ceramics International**, Faenza, v. 37, p. 1161-1168, 2011.

FONTES, S. R.; CAMINOTO, K. B. S. Microfiltração tangencial aplicada na clarificação do suco de açaí. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANA, 6.; ESCOLA LATINO AMERICANA SOBRE MEMBRANAS E PROCESSOS COM MEMBRANAS, 2., 2007, Campina Grande. Anais do VI Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas. Campina Grande - PB : UFRJ/ UFPB, 2007. v. VI. p. 1-4.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A.; PURQUERIO, B. M.; HANEDA, R. N.; FONTES, S. R. Manufatura de membranas tubulares. **Revista Minerva**, São Carlos, v. 3, n. 1, p. 123-130, 2006.

GALLORI, S.; BILIA, A.; BERGONZI, M.; BARBOSA, L.; VINCIERI, F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of Euterpe oleracea Mart. (açaí palm). **Chromatographia**, New York, v. 59, p. 739–743, 2004.

GAO, L.; BEVERIDGE, T.; REID, C. A. Effect of processing and packaging conditions on haze formation in apple juices. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 23-29, 1997.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p. (Escola piloto em engenharia química; 3).

HANEDA, R. N. ; FONTES, S. R. Investigation into the crossflow microfiltration process utilizing ceramic membrane applied to bacteria reduction and clarifying of açaí juice. In: ASME - International Mechanical Engineering Congress, 2008, Boston. Proceedings of ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2008). [S. l.: s. n.], 2008. p. 199-206. V. 2. Paper no. IMECE2008-66121.

HANEDA, R. N. **Estudo do desempenho do processo de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas aplicado à retenção de bactérias e redução de sólidos suspensos de uma bebida à base de açaí**. 2010. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e área de concentração em Térmica e Fluidos) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HANEDA, R. N.; IKEGAMI, R.; FORTULAN, C. A.; PURQUERIO, B. M.; LONGO, E.; FONTES, S. R. Microfiltration with chemistry treating of commercial membranes and microporous tubes for retention of bacteria E. coli on processing of wastewater of dairy products. **Desalination**, Amsterdam, v. 200, p. 313–315, 2006.

JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 63, p. 303-324, 2004.

KOLEGA, M.; GORHMANN, G. S.; CHIEW, R. F.; DAY, A. W. Disinfection and clarification of treated sewage by advanced microfiltration. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 23, n. 7-9, p. 1609–1618, 1991.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; FIELD, R. W. Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 105, p. 79-89, 1996.

KONG, J. M.; CHIA, L. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, New York, v. 64, n. 5, p. 923-33, 2003.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E.; HILPERT, K. F.; GRIEL, A. E.; ETHERTON, T. D. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **The American Journal of Medicine**, New York, v. 113, n. 9B, p. 71S-88S, 2002.

LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. 1st Ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2007. 316 p.

LICHTENTHÄLER, R.; BELANDRINO, R.; MAIA, J.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. Total antioxidant scavenging capacities of Euterpe oleracea Mart. (açai) fruits. **International Journal of Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 56, p. 53-64, 2005.

LIU, R. H. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. **Journal of Nutrition**, [S. l.], v. 134, p. 3479S-3485S, 2004.

LULE, S. U.; XIA, W. Food phenolics, pros and cons: a review. **Food Reviews International**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 367-388, 2005.

MACHADO, R. M. D.; HANEDA, R. N.; TREVISAN, B. P.; FONTES, S. R. Effect of pectin lyase pretreatment on the cross-flow microfiltration of açai pulp. In: ANNUAL MEETING OF THE NORTH AMERICAN MEMBRANE SOCIETY – NAMS. **Proceedings of 21st Annual Meeting of the North American Membrane Society**, Las Vegas, v. 21., p. 218, 2011.

MALLADA, R.; MENENDEZ, M. Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications. **Membrane Science and Technology Series, Elsevier Science & Technology Books**, [S. l.], v. 13, 460 p., 2008.

MELO, L. A. R.; PERNA, S. J.Q.; CUNHA, M. A. E.; BARROS, B. C. V. **Inclusão dos batedores artesanais de açai dentro dos padrões sanitários**. 2008. Disponível em: <<http://www.sovergs.com.br/combravet2008/anais/cd/resumos/R0051-2.pdf>>. Acesso em: fev. 2009.

MERIN, U. Bacteriological aspects of microfiltration of cheese whey. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 69, p. 326-328, 1984.

MERTENS-TALCOTT, S. U.; RIOS, J.; JILMA-STOHLAWETZ, P.; PACHECO-PALENCIA, L. A.; MEIBOHM, B.; TALCOTT, S. T.; DERENDORF, H. Pharmacokinetics of anthocyanins and antioxidant effects after the consumption of anthocyanin-rich açai Juice and Pulp (Euterpe oleracea Mart.) in Human Healthy Volunteers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 7796-7802, 2008.

MIRSAEEDGHAZI, H.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M.; AROUJALIAN, A.; NAVIDBAKSH, M. Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. **Desalination**, Amsterdam, v. 264, p. 243-248, 2010.

NOGUEIRA, O. L.; FIGUEIRÊDO, F. J. C.; MULLER, A. A. (Ed.). **Açaí**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2005. 137 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Sistemas de produção, 4). versão eletrônica. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai_2ed/index.htm>. Acesso em: 21 out. 2008.

NOGUEIRA, O. L.; DE CARVALHO, C. J. R.; MÜLLER, C. H.; GALVÃO, E. U. P.; MARTINS E SILVA, H.; RODRIGUES, J. E. L. F.; DE OLIVEIRA, M. S. P.; DE CARVALHO, J. E. U.; NETO, O. G. R.; DO NASCIMENTO, W. M. O.; CALZAVARA, B. B. G. **Açaí**. Belém: Embrapa-SPI, 1995. (Coleção Plantar, 26).

NICHENAMETLA, S. N.; TARUSCIO, T. G.; BARNEY, D. L.; EXON, J. H. A review of the effects and mechanisms of polyphenolics in cancer. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 46, n. 2, p. 161-183, 2006.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; MERTENS-TALCOTT, S.; TALCOTT, S. T. Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from açai (Euterpe oleracea Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 4631-4636, 2008.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (Euterpe oleracea Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, Barking, v. 40, p. 620-628, 2007.

PALLET, D.; CABRA, L.; MATTA, V.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; MENEZES, H. C.; ABREU, F. A. P.; DORNIER, M.; REYNES, M. Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas brasileiras. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, DF, v. 22, n. 2, p. 427-437, 2005.

PAM-Membranas Seletivas. Disponível em: <http://www.pam-membranas.com.br/index.asp?page_id=10>. Acesso em: 10 fev. 2011.

PAULA, B.; MORAES, I. V. M.; CASTILHO, C. C.; GOMES, F. S.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Melhoria da eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. **Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 311-324, 2004.

POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of açai (Euterpe oleracea Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 1539-1545, 2004.

RAI, C.; RAI, P.; MAJUMBAR, G. C.; DE, S.; DASGUPTA, S. Mechanism of permeate flux decline during microfiltration of watermelon (*citrullus lanatus*) juice. **Food Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 3, p. 545-553, 2010.

ROGEZ, H. **Açaí**: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém, PA: EDUPA, 2000. 300 p.

SANTOS, M. V.; OLIVEIRA, C. A. F.; DE LIMA, Y. V. R.; BOTARO, B. G. Remoção de células somáticas pela microfiltração não afeta a composição e a proteólise do leite. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 5, p. 1486-1493, 2006.

SCHNEIDER, T.; CZECH, B. Fruit juice processing: a view to advanced strategies. **Fruit Processing**, Schonborn, v. 4, p. 302- 306, 1994.

SEERAM, N. P.; MOMOIN, M. G.; BOURQUIN, L. D. Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries. **Phytomedicine**, Jena, v. 8, p. 362–369, 2001.

SILVA, T. T.; MODESTA, R. C. D.; MERCÊS PENHA, E.; DA MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Suco de maracujá orgânico processado por microfiltração. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 40, n. 4, p. 419-422, 2005.

SUCHECKA, T.; BIERNACKA, E.; PIATKIEWICZ, W. Microorganism Retention on Microfiltration Membrane. **Filtration & Separation**, Croydon, v. 40, n. 8, p. 50-55, 2003.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí: influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto**. 2009. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 388-394, 2007.

USHIKUBO, F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 288, p. 61–66, 2007.

VAILLANT, F.; MILLAN, P.; O'BRIEN, G.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic Liquefaction. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 42, p. 215-224, 1999.

VENTURI FILHO, W. G.; DORNIER, M.; BELLEVILLE, M. P. Microfiltração tangencial de suco de laranja em piloto de bancada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 330-336, 2003.

WALLE, T. Absorption and metabolism of flavonoids: Serial Review: Flavonoids and Isoflavones (Phytoestrogens: Absorption, Metabolism, and Bioactivity). **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 36, n. 7, p. 829-837, 2004.

WHITAKER, J. R.; VORAGEN, A. G. J.; WONG, D. W. S. **Handbook of food enzymology**. [S. l.]: Marcel Dekker, Inc., 2003. 1079 p.

YU, J.; LENCKI, R. W. Effect of enzyme treatments on the fouling behavior of apple juice during microfiltration. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 63, p. 413-423, 2004.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; MELO, T.; BARROS, S. E.; FILHO, D. F. S.; YUYAMA, K.; FAVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M.; PIMENTEL, S. A.; BADOLATO, E. S. G. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): Qual o seu potencial nutricional? In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 18., 2004, Florianópolis. **Anais...** [S. l.]: SBF, 2004. 1CD-ROM.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and Ultrafiltration**: principles and applications. New York: Marcel Dekker, 1996. 642 p.

8. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE AÇAÍ EM PÓ E DESENGORDURADO

Luiz Ferreira de França

Rosa Beatriz B. Monteiro

Marcus A. M. de Vasconcelos

Nádia Cristina Fernandes Corrêa

INTRODUÇÃO

O açaí (*Euterpe oleracea*) atualmente tem se destacado como a espécie frutífera tropical de maior adensamento econômico, particularmente no Estado do Pará, tendo um impacto expressivo nas condições socioeconômicas de uma parcela significativa da população, com a expansão da cadeia produtiva. No entanto, algumas questões precisam ser solucionadas, dentre as quais se destacam a diversificação de produtos com a agregação de valor a partir do fomento, por parte do setor público e privado, na busca de mais conhecimentos e, paralelamente, promover a melhor capacitação dos recursos humanos envolvidos na cadeia produtiva.

O suco de açaí é o produto de maior aceitação da palmeira para a região amazônica. Sua produção é relativamente simples, baseando-se na extração, por atrito, da polpa e casca do fruto, de forma manual ou mecânica, precedida de imersão em água, resultando um produto de consistência variável e tom geralmente violáceo que abastece o mercado consumidor. Hoje, com a expansão da demanda, incluindo-se o mercado internacional, houve uma evolução nos métodos de tratamento para a conservação, no entanto o mais utilizado ainda é o congelamento, às vezes precedido de pasteurização.

O açaí contém quantidades significativas de antocianinas (POZO-INSFRAN et al., 2004) constituídas principalmente de cyanidina 3-O-glucosídeo e cyanidina 3-O-rutinosídeo (GALORI et al., 2004). Trata-se de um flavonoide responsável pela coloração característica desta fruta, que apresenta um elevado poder antioxidante (SCHAUSS et al., 2006; HASSIMOTO et al., 2005), sendo constituído de glicosídeos de derivados polihidroxilados e polimetoxilados do cátion 2-fenilbenzopirilium (flavílium), pigmentos naturais responsáveis pelas cores laranja, vermelho e azul (e suas combinações) de muitos vegetais (EINBOND et al., 2004; WANG et al., 1997; KONG et al., 2003). Os flavonoides constituem classe de destaque por seus confirmados efeitos protetores contra muitas doenças, principalmente doenças cardiovasculares e câncer (WALLE, 2004).

No entanto, devido a sua alta perecibilidade, o açaí apresenta uma vida de prateleira muito curta, mesmo sob refrigeração. Além disso, as antocianinas são pigmentos bastante instáveis ao processamento e armazenamento. Desta forma, a indústria alimentícia está constantemente em busca de novas fontes destes pigmentos, que sejam mais estáveis e apresentem um baixo custo (POZO-INSFRAN et al., 2004).

A produção de açaí em pó representa uma alternativa no sentido de melhorar a conservação do produto mantendo os componentes antioxidantes. Os produtos em pó apresentam baixa atividade de água, o que dificulta ou até impede o crescimento de microrganismos e as reações físico-químicas responsáveis por sua deterioração, aumentando, assim, sua vida útil. No entanto, o processo tradicional de extração da polpa do açaí envolve uma quantidade substancial de água, produzindo uma solução aquosa com 80-90% de água, isto é, com características de sucos de frutas, o que dificulta as operações de produção de açaí em pó. Estudos para o despolpamento do fruto açaí com utilização de menores quantidades de água têm sido realizados no Laboratório de Operações de Separação da Universidade Federal do Pará (LAOS/ITEC/UFPA), mas o produto resultante apresenta muita fibra celulósica, em virtude da polpa no fruto de açaí representar uma fina película sobre o caroço, que é formado basicamente de celulose.

O processo normalmente utilizado na produção de sucos de fruta em pó é a secagem por atomização (*spray drying*). Trata-se de um processo econômico e flexível, realizado em um equipamento de fácil manipulação (RÊ, 1998). As características finais do produto em pó obtido em um processo de secagem por atomização dependem de algumas variáveis de processo, tais como as características do líquido atomizado (teor de sólidos, tamanho das partículas, viscosidade), tipo e mecanismo de funcionamento do atomizador, e as características do ar de secagem. É importante que o processo seja otimizado a fim de se obter produtos com melhores características sensoriais e nutricionais, além de um melhor rendimento de secagem (TONON, 2009).

Outro processo de desidratação usado para a produção do açaí em pó é a liofilização, usado por alguns produtores, mas ainda não disseminado no meio de produção devido a seu alto custo. Este processo envolve uma etapa preliminar de congelamento na qual deve ser controlada a taxa e o tempo de resfriamento para a obtenção de um produto congelado uniforme em termos de cristais de gelo para o sucesso posterior da etapa de sublimação da água. A liofilização propriamente dita é a etapa de eliminação da água pela sublimação do gelo em temperatura e pressão inferiores ao ponto triplo da água. Esta operação envolve alto vácuo, o que requer um consumo maior de energia para a sua produção, havendo, portanto, necessidade de se buscar alternativas para a sublimação da água.

Todos esses métodos de conservação, congelamento do suco e secagem por pulverização, ou mesmo por liofilização, são procedimentos que contribuem para a elevação do preço do produto. No congelamento, a energia usada é menor, no entanto, o custo é aumentado com o transporte de uma massa maior, além das condições especiais de armazenagem. Na secagem por pulverização, o produto perde parte de seus constituintes com o aumento da temperatura, além de necessitar embalagem específica para o seu armazenamento. Na liofilização, tem-se o custo de energia mais elevado dos três, pois requer duas operações, congelamento e sublimação sob vácuo, porém garante ao produto a conservação de suas características originais, a ele agregando valor.

O teor de lipídeos do açaí em pó está em torno de 50%, e como este material se deteriora

por hidrólise e por oxidação, o aumento da estabilidade do açaí em pó pode ser conseguido com a redução do teor de lipídeos. Além da estabilidade do açaí e conservação da antocianina, a retirada total ou parcial dos lipídeos o torna um produto menos calórico. Outra alternativa é a reconstituição da bebida açaí, ou seja, a junção dos componentes pó de açaí e lipídeo, se for o desejo do consumidor, visto que a fração lipídica é rica em ácidos graxos poliinsaturados.

Os flavonóides, como a antocianina, são moléculas termodegradáveis e altamente insaturadas, e o emprego de altas temperaturas ou de produtos químicos para a extração do óleo de açaí pode destruir parte destes, quer por degradação quer por oxidação. Processos que empregam gases a altas pressões como solventes de extração, conhecidos como Extração com Fluidos Supercríticos (EFS), têm sido estudados devido à facilidade relativa de sua separação do solvente, obtendo-se assim extratos mais puros. O dióxido de carbono em condições supercríticas possui certas características que o tornam apropriado para o uso em extração e é muito utilizado como solvente de substâncias apolares (FRANÇA et al., 1999). Além disso, o seu poder solvente pode ser modificado pela variação da densidade, seja variando a pressão ou variando a temperatura, tornando-se, desse modo, seletivo para algumas substâncias naturais. Sua solubilidade mútua com a água é pequena, o que permite que seja usado como solvente para extração de compostos orgânicos de soluções aquosas. Possui alta volatilidade se comparada com a de qualquer composto orgânico extraído, facilitando assim sua separação da solução extrato para recuperação do produto e reciclagem do dióxido de carbono. Ademais, o dióxido de carbono tem propriedades favoráveis de transporte, baixa viscosidade e alta difusividade. Sua temperatura e pressão crítica (304,1K e 73,8 bar) são facilmente acessíveis. Seu calor de vaporização é baixo, especialmente próximo ao ponto crítico, propiciando um baixo requerimento de energia nos processos, além de ser atóxico, não inflamável, de fácil obtenção e possuir baixo custo (BRUNNER, 1994).

No LAOS/ITEC/UFPA, o fracionamento dos componentes principais do açaí (lipídeos, carboidratos e proteínas) tem sido estudado no sentido de conseguir aumentar o tempo de prateleira do açaí ou obter produtos de maior valor agregado. Os métodos empregados envolvem o despolpamento seguido de secagem por pulverização, ou liofilização seguida de extração do óleo com fluido supercrítico.

SECAGEM POR PULVERIZAÇÃO

A secagem é um dos processos comerciais mais utilizados para o aumento da vida de prateleira de muitos alimentos, caracterizando-se pela transferência simultânea de calor e massa entre o produto e o ar de secagem.

Apesar de ser muito utilizada, a secagem pode alterar as características físicas, sensoriais e nutricionais dos alimentos, e a intensidade de tais alterações depende do processo de secagem, das condições utilizadas e das características próprias do material a ser seco.

A operação de secagem por pulverização ou “*spray drying*” consiste de atomização do líquido, contato do líquido atomizado com o ar quente, evaporação da água e separação do produto em pó do ar de secagem, de modo que todas estas fases interferem nas características do pó final. A maneira de atomizar e as propriedades do líquido atomizado influenciam o tamanho

da partícula sólida, sua densidade, aparência e umidade. O tipo de contato líquido/ar quente e a evaporação influenciam não só essas características, como também a capacidade de retenção de aroma e sabor, enquanto a técnica de separação do pó do ar seco influencia a granulometria do produto desejado (TONON, 2009).
A Tabela 1 apresenta um quadro das inter-relações entre os parâmetros de secagem por pulverização, no entanto não pode ser generalizada como regra para o processo. A heterogeneidade de comportamento nas substâncias sujeitas ao processo de secagem usualmente requer a implementação de regras por tentativa e erros (CAL; SOLLOHUB, 2010).

Tabela 1. Inter-relações mútuas entre os parâmetros na secagem por pulverização

Parâmetro	Temperatura de saída	Tamanho da partícula	Teor de água no produto	Eficiência do processo
Aumento da vazão de ar de secagem	(Positivo) Menores perdas de calor com relação a energia total	-	(Muito negativo) Menor pressão parcial do vapor de água	(Muito positivo) Melhor separação no ciclone
Aumento da umidade do ar	(Positivo) Maior energia contida na água	-	(Muito positivo) Maior pressão parcial do ar de secagem	(Negativo) Mais água pode levar a aderência do produto nas paredes da câmara (Positivo)
Aumento da temperatura de entrada	(Muito positivo) Relação direta	-	(Muito negativo) Menor umidade relativa do ar	Eventualmente produto do secador prevent adhering
Aumento do fluxo de ar de atomização	(Negativo) Maior quantidade de ar frio a ser aquecido	(Muito negativo) Maior quantidade de energia par atomização	-	-
Aumento da vazão de alimentação	(Muito negativo) Mais solvente a ser evaporado	(Positivo) Mais líquido a ser disperso	(Muito positivo) Maior quantidade de água constituindo uma maior pressão parcial	Depende da aplicação
Aumento da concentração de sólido na alimentação	(Muito positivo) Menos água a ser evaporada	(Muito positivo) Mais sólido disponível para formação de partícula	(Negativo) Menos água evaporada, pressão parcial inferior	(Positivo) Partículas maiores são mais fáceis de separar no ciclone

Uma das respostas mais relevantes afetada pelas condições de operação do processo é a qualidade do produto resultante. As variáveis devem ser controladas visando a obtenção de um melhor rendimento e de um teor de água adequado no produto, estabilidade

química, minimização da aderência de partículas na câmara de secagem e características tecnológicas específicas. As propriedades do produto são normalmente determinadas pelos fatores relacionados às características do material de entrada e do processamento, isto é, parâmetros de operação e do equipamento.
Para a secagem de extratos derivados de plantas, a seleção e o uso adequado de adjuvantes no processo de secagem por pulverização é uma fase de fundamental importância, visto que determina a estabilidade e a qualidade dos mesmos, podendo inclusive afetar as características de biodisponibilidade.
Outro fator importante a ser considerado é a viscosidade da formulação, a qual interfere na formação de gotas esféricas. Quando a viscosidade é baixa, menos energia ou menor pressão são aplicadas, ao passo que um material de viscosidade elevada impede a formação adequada das gotas durante a pulverização (SOARES, 2002), propiciando aumento no tamanho de partícula, devido à formação de gotículas maiores (FOSTER, 1995).

LIOFILIZAÇÃO

Um método de secagem que minimiza as perdas das características sensoriais e das qualidades nutricionais dos alimentos é a liofilização ou “freeze drying”, na qual o alimento é inicialmente congelado e depois a água é retirada por sublimação.
O primeiro estágio da liofilização é, portanto, o congelamento do alimento. Em alimentos líquidos, como a polpa do açaí, o congelamento lento é usado par formar uma rede de cristais de gelo que originam canais para o movimento do vapor de água (FELLOWS, 2006), evitando assim a formação de um estado vítreo que causa dificuldade na transferência de massa do vapor na etapa de sublimação.
O segundo estágio é a sublimação da água, que exige alto vácuo, visto que a pressão deve estar abaixo do ponto triplo da água, que é 610,5 Pa (< 4,5 mmHg), e o suprimento de calor equivalente ao calor latente de vaporização que pode ser conduzido através do alimento ou produzido por micro-ondas (FELLOWS, 2006).
Ambas as operações são mais lentas que as convencionais de desidratação e os custos energéticos tanto para a refrigeração como para a produção de vácuo são altos, se constituindo num desafio tecnológico para a viabilização do processo.
O sistema de liofilização é constituído de câmara de resfriamento para congelamento do material a ser seco e dos liofilizadores propriamente ditos, que consistem de câmara a vácuo com bandejas para conter o alimento durante a secagem e aquecedores para suprir o calor latente de sublimação. Serpentinhas de refrigeração são usadas para reter os vapores, preferencialmente em forma de gelo, e bombas de vácuo removem os vapores não condensáveis.

EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (EFS)

A extração de produtos de um substrato sólido com fluidos supercríticos é uma operação semelhante à extração sólido-líquido em equipamentos conhecidos como difusores, onde o líquido é forçado através do sólido, de baixo para cima, ocupando todos os espaços vazios do leito. O solvente dissolve facilmente o soluto acessível, mas, em muitos casos, para alcançá-lo tem de penetrar nas paredes celulares, principalmente de materiais vegetais,

onde nem sempre é vantajosa a trituração. O solvente gasoso supercrítico tem a vantagem das suas propriedades físicas, como pode ser visto na Tabela 2 (DE FILIPI, 1982).

Tabela 2. Comparação entre as propriedades de gás, líquido e fluido supercrítico

Estado	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm s)
Gás			
P = 1 atm	(0,6 - 2,0) x10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
T = 15 - 30°C			
Supercrítico			
P = P _C , T = T _C	0,2 - 0,5	0,7 x 10 ⁻³	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
	0,4 - 0,9	0,2 x 10 ⁻³	(3 - 9) x 10 ⁻⁴
P = 4 P _C , T = T _C			
Líquido			
P = 1 atm	0,6 - 1,6	(0,2 - 2,0) x 10 ⁻⁵	(0,2 - 3,0) x 10 ⁻²

O solvente supercrítico ideal para extração de produtos alimentares é sem dúvida o CO₂, devido às seguintes características (RIZVI et al., 1986):

- É completamente inerte com respeito aos produtos a serem extraídos de matéria-prima vegetal, ao corpo humano e a ele próprio, nas condições de operação;
- Seu ponto crítico está a 31°C e 73 bar, que são condições relativamente moderadas, permitindo operações à temperaturas relativamente baixas e minimizando o custo de compressão do solvente;
- É barato, atóxico, não inflamável e está facilmente disponível em alta pureza.

ETAPA DE EXTRAÇÃO

A EFS é feita colocando-se o solvente, em condições apropriadas de temperatura e pressão, em contato com a matéria-prima. Se for um sólido, usa-se dentro do extrator um leito fixo do material através do qual flui o gás e, se for um líquido, pode ser feita uma alimentação

em contracorrente.

Em qualquer dos casos, os fatores determinantes do processo são o poder de solubilização e a seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse, e a capacidade de difusão desses no fluido. A complexidade química de muitos ingredientes alimentares e sua vulnerabilidade para reagir e degradar a temperaturas elevadas também devem ser levadas em consideração na seleção do solvente.

Na etapa de extração, a solubilidade deve ser entendida como a quantidade de soluto que pode ser solubilizado nas condições de operação e geralmente deve ser obtida experimentalmente. A metodologia experimental mais comumente usada envolve processos dinâmicos, com o solvente passando através de um leito de sólido contendo o soluto, e estáticos, onde o solvente é posto em contato com o soluto durante tempo suficiente para se saturar.

Outra característica importante é a distribuição das substâncias extraíveis no substrato sólido. As substâncias podem estar adsorvidas no material inerte, dentro dos poros ou nas células da matéria-prima. Cada uma dessas diferentes distribuições tem alguma influência sobre o curso da extração. Somada a isto está a estrutura do material.

Portanto, uma grande variedade de parâmetros tem de ser considerada na modelagem da extração de substância de substrato sólido, particularmente no caso de produtos vegetais, onde o extrato é uma mistura complexa de substâncias que além de terem solubilidades diferentes, interagem entre si e podem estar ligadas à matriz sólida de formas diferentes. A velocidade de extração depende da solubilidade de cada constituinte e da mistura como um todo no solvente, bem como das condições hidrodinâmicas e dos parâmetros de transporte. Desta forma, pode-se postular que a extração de compostos solúveis de material vegetal sólido com fluido supercrítico acontece em vários passos (BRUNNER, 1994):

- 1 - A matriz sólida absorve o solvente supercrítico, dilatando a estrutura das células ou alargando as membranas das células e os canais intercelulares, diminuindo a resistência à transferência de massa;
- 2 - Em paralelo, os compostos extraíveis são dissolvidos pelo solvente. No caso de misturas complexas, haverá uma variação na solubilidade a partir do momento em que as substâncias mais solúveis forem se esgotando;
- 3 - Os compostos dissolvidos se transferem dentro do sólido para a superfície, tendo a difusão como principal mecanismo de transferência de massa;
- 4 - Os compostos dissolvidos atravessam a superfície externa, podendo aí ocorrer uma mudança de fase;
- 5 - Os compostos são transferidos da superfície para o seio do solvente supercrítico e em seguida são removidos do extrator.

ETAPA DE SEPARAÇÃO

A separação dos constituintes solubilizados no fluido supercrítico no extrator pode ser feita por redução do poder solvente desse fluido ou aplicando-se um agente de separação de massa. Como o poder solvente do fluido supercrítico é, em geral, reduzido com o decréscimo da densidade, a forma de separação mais comum é a redução da densidade pela diminuição da pressão ou pelo aumento da temperatura. No entanto, a definição da forma de separação depende da natureza dos constituintes envolvidos no processo. A separação de cafeína

da fase CO₂ saindo do extrator, por exemplo, é mais complicada do que usando-se uma simples redução de pressão. Isto porque a cafeína dissolvida está bem abaixo do seu limite de solubilidade e necessitaria de uma redução muito alta da pressão para ser precipitada, inviabilizando o processo. Neste caso, duas opções são descritas na literatura: absorção com água e adsorção em carvão ativado (MCHUGH; KRUKONIS, 1994). A absorção com água é uma alternativa viável porque a cafeína é hidrófila e forma hidrato com a água, podendo, portanto, ser reaproveitada, enquanto que a adsorção em carvão ativado, apesar de ser uma alternativa para a retirada de quantidades residuais de soluto do solvente, tem sua separação do adsorvente dificultada (BRUNNER, 1994).

No caso de óleos vegetais, o procedimento mais utilizado é a redução do poder de solvatação do fluido. Após estabelecer condições termodinâmicas de solubilidade reduzida, uma fase condensada é formada e separada da fase gasosa remanescente, em um ou mais separadores operados em condições idênticas ou diferentes. Pode ser assumido que um equilíbrio de fases é aproximadamente alcançado nos separadores, contanto que a vazão do solvente não seja muito alta, tendo-se um tempo de residência suficientemente longo. Nos separadores usados em instalações experimentais, o tempo de residência está em torno de 80-200 segundos (BRUNNER, 1994).

Para prever as condições de separação é necessário conhecer o comportamento de fases do sistema com respeito às curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho. Somado a isto é conveniente representar a quantidade de soluto dissolvido no solvente e também a quantidade do solvente dissolvido na fase rica em soluto, sobre um diagrama de equilíbrio de fases. Esse diagrama pode ter várias formas, dependendo das propriedades das moléculas de soluto e solvente. Na literatura, são mostrados até cinco tipos de comportamento de fase, classificados de acordo com a forma de suas curvas críticas (SCHNEIDER, 1978; KING; BOTT, 1993). O sistema CO₂/óleo vegetal está classificado no tipo que mostra somente miscibilidade parcial líquido/líquido sobre uma substancial faixa de temperatura acima da temperatura crítica do CO₂, apresentando um “loop” aberto; no diagrama pressão/composição, até cerca de 80°C (KING; BOTT, 1993).

Os diagramas de fase são construídos a partir de medidas experimentais, com o auxílio de modelos termodinâmicos desenvolvidos com a utilização de equações de estado.

AÇAÍ SECO DESENGORDURADO

SECAGEM DA POLPA DE AÇAÍ POR PULVERIZAÇÃO

A matéria-prima (suco de açaí) a ser processada foi adquirida no comércio da capital do Estado do Pará, oriunda de extração industrial e apresentando um teor médio de 14% de sólidos, sendo a mesma classificada como tipo A (açaí grosso ou especial), de acordo com a legislação brasileira estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram as características físico-químicas da polpa do açaí pasteurizado obtidas através de análises seguindo os métodos AOAC e AOCS, onde se pode observar um alto teor de lipídeos e fibras na sua composição. O teor de antocianinas

foi medido segundo do pH diferencial (ROGEZ, 2000) que se baseia em diluições em tampões pH 1,0 e 4,5 seguido de leituras no espectrofotômetro em dois comprimentos de onda, 514 e 700 nm. Em 514 nm há a absorbância máxima e em 700 nm são detectados os interferentes, evitando assim que estes prejudiquem a quantificação de antocianinas. A diluição em dois pH diferentes é devida à mudanças de estabilidade que as antocianinas sofrem diante da alteração de pH. Em meios ácidos elas se encontram a forma de sais de ozônio e são geralmente da cor vermelha. O aumento do pH permite que elas passem a ter uma estrutura quinoidal e cor púrpura, e em meio alcalino a cor muda para azul.

Tabela 3. Composição centesimal da polpa de açaí pasteurizado.

Componente	Valor
Água**	85,7 ± 0,7
Proteínas*	15,9 ± 0,1
Lipídeos*	41,9 ± 0,9
Fibras totais*	16,4 ± 0,4
Cinzas*	4,2 ± 0,4
Antocianinas*	0,42 ± 0,05

* % Base seca ** % Base úmida

Para a secagem da polpa de açaí foi utilizado o equipamento “*Spray Dryer Niro Atomizer*” (Mod. Mobile Minor, DK) com disco rotativo e pressão do ar de 6 kgf/cm², instalado no Laboratório de Agroindústria da Embrapa Amazônia Oriental. A alimentação do equipamento foi realizada com o auxílio de uma bomba dosadora peristáltica (Milan, Mod. BP-601, BR).

O atomizador de disco rotativo apresentou bom desempenho, levando em consideração a viscosidade e quantidade de fibras existente no produto processado. Estudos divulgados na literatura envolvendo a desidratação da polpa do açaí descrevem que alguns equipamentos possuem dificuldade de processar tal produto, visto que as fibras, existentes na polpa, entopem as saídas do atomizador, gerando uma menor vazão do produto. A alternativa para evitar tais problemas foi promover a diluição da polpa em água ou a filtração da polpa para remover o excesso de fibra (TONON, 2009). Neste estudo, não foi necessária a adoção de nenhuma das duas alternativas, pois o equipamento disponível não apresentou tais problemas.

A vazão de alimentação é um fator importante durante o processamento. Vazão alta resultava em perda de matéria-prima, pois a polpa se depositava nas paredes do equipamento sem que a mesma estivesse completamente desidratada, desse modo, foi estabelecida a vazão média de 3,75 g/min.

Para a seleção das condições de temperatura do ar de entrada e quantidade de maltodextrina a ser usada, foi feito um estudo preliminar desses parâmetros. Tomou-se como base o estudo realizado por Tonon (TONON, 2009), que de forma semelhante fez secagem por pulverização utilizando a polpa de açaí filtrada a vácuo, com reduzido teor de sólidos totais e lipídeos.

A avaliação das condições foi realizada considerando-se o teor de antocianina no produto obtido, visto que o rendimento é praticamente o mesmo, em torno de 80%, apresentando leve aumento com o aumento da quantidade do agente carreador e da temperatura. Os resultados foram analisados através de um programa estatístico, indicando que, das condições estudadas, a que obteve maior quantidade de antocianina após o processamento foi a de 140°C com concentração de maltodextrina de 5%, mostrando um valor médio de concentração de antocianinas, em base seca, de 2,5 mg/g. A condição que mostrou-se menos eficiente quanto à conservação das antocianinas foi a de 160°C e com concentração de 10% de maltodextrina.

Através dos resultados, foi possível verificar a forte influência da temperatura do processamento sobre a antocianina, mostrando que o aumento da viscosidade, que está relacionada com a quantidade adicionada de maltodextrina, influencia também no processo, possivelmente pelo fato de que a polpa mais viscosa tende a escoar mais lentamente, formando uma nuvem de gotículas de tamanho maior, fazendo com que o seu contato com a alta temperatura do processamento seja maior do que em polpas menos viscosas. Porém, deve-se levar em consideração que a distância percorrida pela gotícula no interior do equipamento é igual para todas as viscosidades. Desse modo, gotículas maiores não são totalmente secas, ocasionando, assim, o depósito das mesmas, ainda úmidas, ao redor do equipamento.

Para a verificação do efeito do agente carreador (maltodextrina), foram realizados experimentos de secagem da polpa de açaí sem maltodextrina à temperatura de 140°C para o ar de entrada, mantendo-se as outras condições de vazão de alimentação de ar e de produto e pressão no atomizador. O rendimento obtido ficou em torno de 80% e o teor médio de antocianina foi de 2,7 mg/g, mostrando que nesse aspecto a influência do agente carreador é muito pequena. Com relação às outras propriedades, o teor de água residual foi maior e o teor de lipídeos menor no produto com maltodextrina.

DESIDRATAÇÃO DA POLPA DE AÇAÍ POR LIOFILIZAÇÃO

A liofilização é o mais nobre processo de conservação de produtos, pois envolve os dois métodos existentes mais confiáveis: congelamento e desidratação. Para ser liofilizado, o produto deve ser primeiramente congelado a uma temperatura bem baixa, para depois ser submetido a uma pressão negativa (vácuo), fazendo com que a água do produto seja retirada por sublimação, ou seja, passe diretamente do estado sólido para o estado gasoso, sem passar pelo estado líquido. Suas características originais são preservadas (tamanho, textura, vitaminas, sais minerais, sabor, aroma, etc.), sendo reconstituída pela simples adição de água, voltando a ser o produto original, *in natura*.

A matéria-prima usada nos experimentos de liofilização feitas no LAOS/ITEC/UFPA foi suco de açaí obtido no comércio varejista de Belém, apresentando as características mostradas na Tabela 4. A amostra de polpa já descongelada foi colocada em frascos especiais do liofilizador e, em seguida, tais frascos foram colocados em freezer comercial marca Electrolux (Mod. H400, BR) na temperatura de -26,4°C, por 24 horas, para que se garantisse que a amostra estivesse totalmente congelada e com a temperatura uniforme em todos os pontos para dar início à liofilização.

Tabela 4. Características da polpa do açaí usada na liofilização.

Propriedade	Valor
Densidade à 27°C (g/cm³)	0,40 ± 0,00
Viscosidade à 13°C (cP)	58,70 ± 0,01
Brix (° Brix)	5,92 ± 0,59
Teor de água (%)	79,8 ± 0,1
Sólidos totais (%)	20,2 ± 0,1
Cinzas	4,25 ± 0,03

A desidratação foi realizada no liofilizador marca Terroni (Mod. LS6000, BR), na pressão de 120 µmHg, e o condensador na temperatura de -51°C, por 72 horas, para garantir que toda a amostra fosse liofilizada. Vale destacar que esse tempo foi determinado em experimentos preliminares com 24, 48 e 72 horas. Ao término do processo, a polpa encontrava-se totalmente em pó dentro dos frascos, que em seguida foram pesados para cálculo da quantidade de água sublimada e sólidos totais finais.

Pôde-se perceber que o teor de água pós-liofilização foi reduzido em mais de 95%, resultando em um produto seco e com baixíssimo teor de água, mostrando a eficiência da liofilização e prevenindo o açaí de possíveis degradações. Na Tabela 5, estão apresentadas as características do pó de açaí liofilizado, onde se pode perceber um alto teor de lipídeos que torna esse produto altamente calórico, como demonstra o valor energético. Outros autores como Rogez (2000) e Menezes (2005) encontraram percentuais de lipídeos semelhantes de 52,6 e 42,7% da matéria seca de polpa de açaí. Essas diferenças são consideradas naturais quando a matéria-prima é de origem vegetal e decorrem da variedade da planta, da época da colheita dos frutos, do processamento industrial e/ou das condições de condicionamento e armazenamento, visando sua conservação (FREITAS, 2008).

Além disso, o alto teor de proteínas e de minerais é conservado, demonstrado pelo teor de cinzas. O teor de antocianina é superior ao apresentado no açaí usado no processo de secagem por pulverização, o que pode ser devido às características da matéria-prima usada, que apresentou um teor de sólidos superior, além de não haver degradação devido ao uso de temperaturas baixas.

Tabela 5. Características físico-químicas do açaí liofilizado.

Característica	Valor
Teor de água (%)	4,01 ± 0,01
Cinzas (%)	3,98 ± 0,16
Lipídeos (%)	50,89 ± 0,02
Proteínas (%)	19,59 ± 0,01
Carboidratos totais (%)	21,59 ± 0,00
Valor energético (kcal/kg)	6.227,3 ± 0,0
Colorimetria (ΔE)	36,77 ± 0,01
pH	5,25 ± 0,00
Antocianinas totais (mg/g)	5,51 ± 0,01
Atividade de água (Aw)	0,253 ± 0,01

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO AÇAÍ LIOFILIZADO

As extrações do óleo do açaí em pó liofilizado com CO₂ foram feitas numa Planta de Extração instalada no Laboratório de Operações de Separação/ITEC/UFPA. Um fluxograma simplificado do equipamento é mostrado na Figura 1 (FRANÇA, 1999). O dióxido de carbono com 99,9% de pureza (S.A. White Martins) é levado à pressão requerida e depois circulado por um compressor de membrana (HOFFER, Alemanha) através de um leito fixo de material sólido (açaí liofilizado) de 6,0 cm de diâmetro e 15 cm de altura, envolto num saco de tecido de algodão, dentro do vaso extrator (6,0 cm de diâmetro e 36 cm de altura). A mistura soluto/solvente é expandida no vaso separador, onde o óleo é coletado num tubo de ensaio que é removido a cada intervalo de tempo e pesado. O dióxido de carbono expandido passa através de um medidor de volume de gás e depois é expelido para a atmosfera. A pressão é medida por um manômetro tipo Bourdon (Wika, mod. DIN.S, 0-400 bar, 10 bar) e a temperatura é monitorada por um termopar NiCr/Ni.

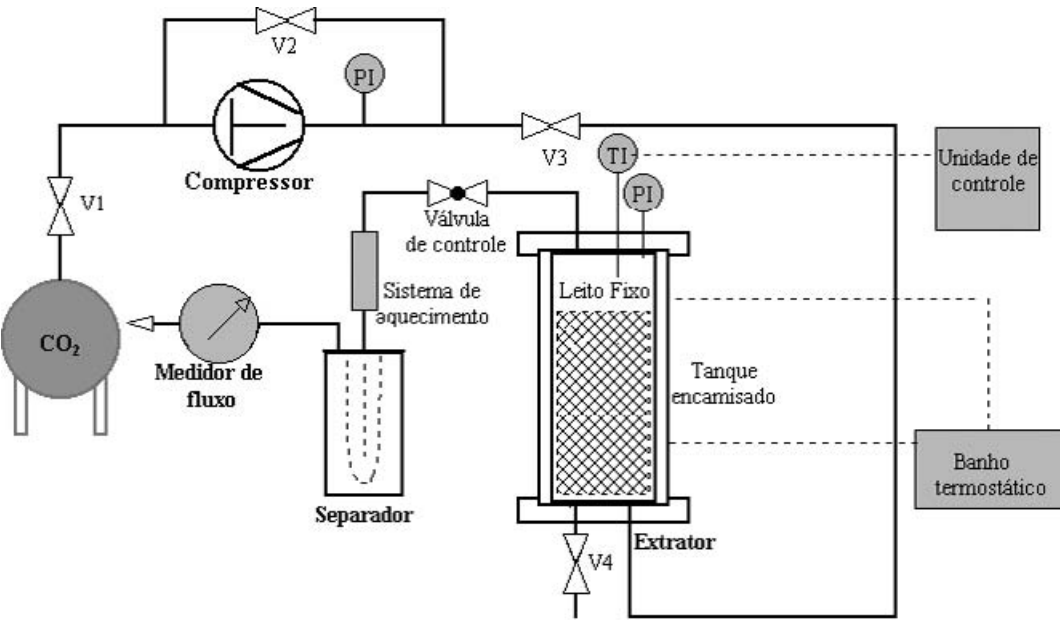


Figura 1. Fluxograma do equipamento de extração com fluido supercrítico (FRANÇA, 1999).

Foram usados cerca de 0,100 kg de açaí liofilizado em cada experimento, mantendo-se no extrator uma pressão de 300 bar e temperatura de 50°C, a uma vazão de CO₂ de 2,5 x 10⁻⁴ kg/s. Ao final da extração, o material sólido era pesado e a perda de massa era comparada com a quantidade de óleo total das alíquotas, observando-se uma diferença de 10% da massa original de açaí liofilizado.

ANÁLISES DOS PRODUTOS

O produto sólido obtido após as extrações supercríticas (açaí em pó liofilizado e desengordurado) foi caracterizado pelas análises de teor de água, lipídeos e antocianinas totais, e depois acondicionado em frascos de vidro com tampa rosqueada e armazenado em condições ambientes para posteriores análises de antocianina e microbiológica. O óleo extraído foi caracterizado pelas análises de viscosidade, densidade, clorofila, colorimetria, teor de água e os índices de acidez, saponificação, peróxido e refração. Além disso, foi feita uma análise cromatográfica dos ésteres metílicos para definição da qualidade do óleo extraído, o qual foi embalado em frasco de vidro rosqueado e armazenado sob refrigeração, em refrigerador doméstico, para utilização futura na reconstituição.

RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

O teor de lipídeos no açaí em pó obtido após a extração supercrítica registrou valor inferior a 1%, demonstrando que todo o óleo pode ser extraído com CO₂ nestas condições. A cinética da extração mostrou um comportamento linear em mais de 90% do curso da extração, ou seja, praticamente todo o óleo foi extraído com taxa de extração constante. Isto indica que o óleo no açaí liofilizado é facilmente acessado pelo solvente e o processo é controlado pela solubilidade do óleo, podendo, portanto o tempo de extração ser definido pelo arranjo da vazão de CO₂ com a área da seção reta do leito. O teor de água se manteve no mesmo valor enquanto que a concentração de antocianinas aumentou em virtude da redução de mais de 50% da massa de sólido relativo à quantidade de óleo extraída, registrando um valor médio de 12,7 mg/g, demonstrando ser um processo que não promove a degradação do antioxidante mais importante do açaí. O óleo extraído tem características semelhantes às do azeite de oliva, como pode ser visto pelos dados apresentados na Tabela 6, obtidos pela análise dos óleos extraídos do açaí em pó liofilizado com CO₂ supercrítico.

Tabela 6. Características físico-químicas do óleo de açaí.

Característica	Valor
Índice de saponificação (mgKOH/g)	189 ± 3
Índice de peróxido (mEq/kg)	1,16 ± 0,25
Índice de acidez (mgKOH/g)	1,77 ± 0,01
Índice de refração	1,46 ± 0,00
Densidade (g/cm ³) à 27°C	0,907 ± 0,00
Teor de água (%)	0,22 ± 0,03
Viscosidade (cSt) à 40°C	41,3 ± 0,1
Colorimetria (ΔE)	29,50 ± 0,01
Clorofila (mg/kg)	877 ± 0,0

Pode-se perceber que a densidade e o índice de refração estão próximos às exigências da Anvisa para o azeite de oliva, onde esses valores se situam em 0,910 g/cm³ e 1,4691, respectivamente. O índice de saponificação se situa na faixa exigida de 184-196 mgKOH/g. Já para o índice de acidez e peróxido, análises de qualidade de óleos, os valores exigidos dependem muito do tipo de azeite, mas esses dados são de 1-3 mgKOH/g e 1-3 mEq/kg óleo, estando o óleo de açaí dentro deste intervalo. O óleo obtido apresentou 76,2% de ácidos graxos insaturados, 61,3% de monoinsaturados, 14,9% de poliinsaturados e 23,8% de saturados. Estes resultados revelam condições atraentes desse fruto para o mercado de alimentos funcionais. O uso de matérias-primas ricas em ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados é de grande interesse para as indústrias de alimentos e bebidas que buscam alternativas para elaboração de produtos mais saudáveis.

ESTABILIDADE DO AÇAÍ EM PÓ DESENGORDURADO

O açaí liofilizado e desengordurado via extração por CO₂ supercrítico após 6 e 12 meses armazenado em condições ambientais e acondicionamento em fracos de vidro com tampa rosqueada foi analisado a fim de se quantificar a concentração de antocianina e verificar a atividade de água e a condição microbiológica. Os resultados são apresentados na Tabela 7, onde se pode observar um aumento na atividade de água, provavelmente porque a umidade relativa do ar no ambiente é sempre superior a 70% no local de armazenagem, mas somente alcançando o valor crítico de 0,6, que pode iniciar uma ação microbiana, após 12 meses.

Tabela 7. Comportamento do açaí em pó desengordurado armazenado.

Análise	6 meses	12 meses
Microbiológica: Salmonela SP	Ausência	Ausência
Coliforme	Ausência	Ausência
Bolor	>15 UFC/g	-
Atividade de água (a _w)	0,57	0,62
Antocianina	8,0 mg/g	7,9 mg/g

O teor de antocianina foi reduzido nos primeiros seis meses em cerca de 1/3 do seu valor inicial, mas manteve este valor no final de 12 meses. Após 12 meses, o açaí em pó desengordurado foi usado para reconstituição de uma bebida com padrão definido como médio, com 12% de sólidos, ou seja, utilizou-se 12 g de açaí em pó diluído em 88 mL de água mineral. O açaí mostrou elevada miscibilidade em água, apresentando apenas a formação de pequenas bolhas de ar devido a homogeneização, as quais dispersaram-se após a mistura permanecer

em repouso durante alguns minutos. Após a sua reconstituição, o açaí voltou a apresentar um aspecto viscoso com aroma e cor do açaí *in natura*. Quando a mistura do açaí reconstituído entrou em repouso, notou-se a formação de uma fração líquida ao redor da amostra. Tal fração apresentava baixa viscosidade, evidenciando que a mistura não consegue manter a sua homogeneidade por um tempo superior a 15 minutos, ou seja, parte da água usada na diluição desprende-se da porção que possui viscosidade mais elevada, provavelmente pela ausência dos lipídeos que promove uma dispersão das fibras. Assim, foram preparadas três amostras, acrescentando-se o equivalente a 5% de óleo de açaí em uma delas, 10% em outra, e a última permanecendo sem óleo. Uma análise da viscosidade, realizada num reômetro Brooksfiels de sistema de placas, mostrou que a viscosidade absoluta diminui com o aumento do teor de óleo, tendo-se valores de 32,4, 29,1 e 17,8 Pa.s para as amostras sem óleo, com 5% e com 10% de óleo respectivamente. Isto comprova que, com a adição de óleo, as fibras tornam-se mais dispersas no meio, fazendo com que o contato entre as mesmas ocorra com menor intensidade, diminuindo assim a viscosidade.

Referências

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1st Ed. Darmstadt: Steinkopff, 1994.

CAL, K.; SOLLOHUB, K. Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Washington, v. 99, p. 575–586, 2010.

DE FILIPI, R. P. CO₂ as a solvent: Application to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**, London, v. 12, p. 390-394, 1982.

EINBOND, L.; REYNERTSON, K.; LUO, X.; BASILE, M.; E KENNELLY, E. Anthocyanin antioxidants from edible fruits. **Food Chemistry**, London, v. 84, p. 23-28, 2004.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

FOSTER, T. P.; LEATHERMAN, M. W. Powder characteristics of proteins spray-dried from different spray-dryers. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, New York, v. 21, p. 1705-1723, 1995.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*) a fruit of the amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 14, p. 247-258, 1999.

FRANÇA, L. F. **Estudo do Aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO₂ supercrítico**. 1999. Tese (Doutorado) - FEA/UNICAMP, Campinas, 1999.

GALLORI, S.; BILIA, A.; BERGONZI, M.; BARBOSA, W.; E VINCIERI, F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí palm). **Chromatographia**, New York, v. 59, p. 739-743, 2004.

HASSIMOTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 2928-2935, 2005.

KING, M. B.; BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents**. Glasgow, UK: Blackie Academic & Professional, 1993.

KONG, J.; CHIA, L.; GOH, N.; CHIA, T.; E BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 64, p. 923-933, 2003.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**. 2nd ed. Newton, USA: Butterworth-Heinemann, 1994.

MENEZES, E. M. S. **Efeito da alta pressão hidrostática em polpa de açaí pré-congelada (*Euterpe oleracea* Mart.)**. 2005. Dissertação (Mestrado) - PGCTA/UFRRJ, Seropédica, 2005.

NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, FREITAS, S. P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, p. 498-502, 2008.

POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C.; TALCOTT, S. Phytochemical composition and pigment stability of açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 1539-1545, 2004.

RIZVI, S. S. H.; DANIELS, J. A.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A. Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications. **Food Technology**, Chicago, v. 40, p. 57-64, 1986.

RÊ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, New York, v. 16, p. 1195-1236, 1998.

ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação**. Belém, PA: EDUFPA, 2000.

SCHAUSS, A. G.; WU, X.; PRIOR, R. L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G. S.; HART, A. N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 8604-8610, 2006.

SCHNEIDER, G. M. Physicochemical principles of extraction with supercritical gases. **Angewandte chemie & angewandte chemie international edition in english**, Weinheim, v. 17, p. 716-727, 1978.

SOARES, L. A. L. **Obtenção de comprimidos contendo alto teor de produtos seco por aspersão de *Maytenus ilicifolia* Mart. ex. Reissek - Celastraceae. Desenvolvimento de produtos intermediários e final**. 2002. Tese (Doutorado) - FCF/UFRGS, Porto Alegre, 2002.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto**. 2009. Tese (Doutorado) - FEA/UNICAMP, Campinas, 2009.

WANG, H.; CAO, G.; E PRIOR, R. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, p. 304-309, 1997.

WALLE, T. Absorption and metabolism of flavonoids. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 36, p. 829-837, 2004.

9. CONTAMINAÇÃO DA BEBIDA DO AÇAÍ ENVOLVENDO O TRYPANOSOMA CRUZI

*Herve Louis Ghislain Rogez
Fagner Sousa de Aguiar*

INTRODUÇÃO

O açaizeiro (*Euterpe oleracea*) é o principal fruto comercializado pelo Estado do Pará, tanto nacionalmente como internacionalmente, através de seus subprodutos que já se consolidaram no mercado norte-americano e europeu, e está alcançando o asiático. Entretanto, surtos de Doença de Chagas (DC) via transmissão oral estão sendo registrados com maior frequência nos últimos seis anos relacionados à ingestão de açaí na Amazônia Brasileira. Estudos mostraram que há probabilidade factível de atração do inseto vetor da DC, o barbeiro, por vários fatores de atração já conhecidos na literatura destes insetos, bem como: o calor, a umidade, os odores e a reflexão de luz. Estes fatores foram identificados e quantificados nos frutos do açaizeiro. Logo, toda a cadeia produtiva do açaí necessita de atenção dos órgãos governamentais no que tange a aplicação de Boas Práticas de Fabricação para os batedores artesanais e para os industriais, a fim de se garantir a inocuidade da bebida açaí, a qual é amplamente comercializada no Brasil, de modo a evitar novos surtos de DC aguda, pois tal doença pode se tornar crônica e não ter mais cura.

A Região Amazônica registrou entre 2006 e 2011 mais de 700 casos de Doença de Chagas (DC) por transmissão oral nos últimos cinco anos. O açaí está sendo apontado como o principal veículo de transmissão pelas autoridades de Saúde do Estado do Pará, líder das estatísticas de surtos. Estes surtos ganharam notoriedade na mídia nacional, em meios impressos e televisivos.

A Doença de Chagas ou tripanossomíase americana foi descoberta pelo médico sanitário Carlos Justiniano Ribeiro das Chagas - Carlos Chagas - em 1909. Este brasileiro descreveu o agente causador ou etiológico (*Trypanosoma cruzi*), o transmissor (barbeiro) e o modo de transmissão da doença, como também comprovou a existência de vertebrados como reservatórios silvestres e domésticos do parasita, esclarecendo assim os aspectos básicos da epidemiologia da doença (ARGOLO et al., 2008).

Entre os ciclos de transmissão do *T. cruzi*, dois são mais importantes: o ciclo silvestre e o doméstico. O primeiro constitui o ciclo original da Doença de Chagas, do qual participam mais de duzentas espécies entre hospedeiros e triatomíneos (barbeiros) silvestres. O *T. cruzi* circula entre mamíferos silvestres através do inseto vetor. Entretanto, os ciclos da Doença de Chagas nestes animais permanecem com muitas dúvidas, devido à complexidade dos inúmeros hospedeiros e vetores envolvidos. O ciclo doméstico é bem estudado e desse participam o homem, animais domésticos e triatomíneos (Figura 1). Seu início ocorreu quando o homem passou a ocupar os abrigos silvestres, em vivendas rurais, oferecendo abrigo e alimento abundante aos vetores, incluindo-se, dessa forma, no ciclo epidemiológico da doença (VINHAES; DIAS, 2000).

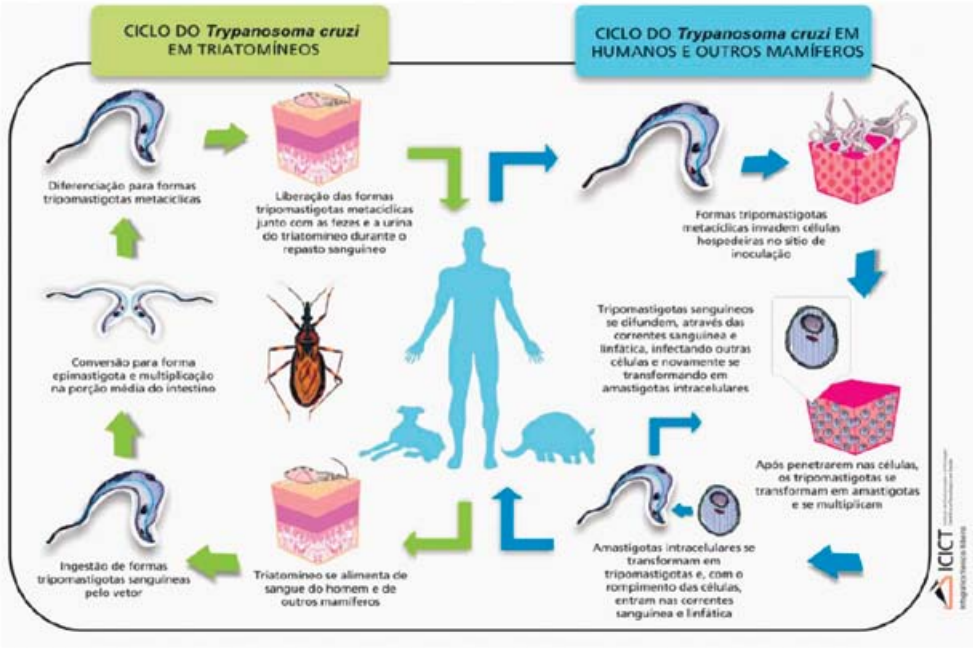


Figura 1. Ciclos de transmissão do *Trypanosoma cruzi*. Ribeiro, V. – ICICT/FioCruz apud Argolo et al. (2009).

De acordo com Pará (2009), a transmissão do *T. cruzi* para o ser humano pode ocorrer por diversas formas:

- Via vetorial: logo após a alimentação com sangue, o barbeiro defeca eliminando o *T. cruzi* na pele, por onde penetra no organismo através de lesões na mesma;
- Via transfusional: passagem por transfusão de sangue e hemoderivados ou transplante de órgãos de doadores contaminados;
- Via vertical: passagem de parasitas de mulheres chagásicas para seus bebês durante qualquer período da gestação ou através do parto;
- Via oral: ocorre por ingestão de alimentos contaminados com *T. cruzi* proveniente de triatomíneos triturados, de suas fezes ou ainda de material oriundo de glândulas anais de marsupiais (mucura);
- Via acidental: contato de material contaminado com sangue de doentes ou de animais, assim como excretas de triatomíneos na pele ferida ou em mucosas durante manipulações, em geral sem o uso adequado de equipamentos de proteção individual.

As duas vias mais significativas, ou seja, as quais acometem em maior número a transmissão parasitária, são a vetorial, a qual em 9 de junho de 2006 a Organização Pan-Americana da Saúde/Organização Mundial de Saúde (OPAS/OMS) certificou o Brasil como área livre de transmissão pelo vetor *Triatoma infestans* (BENCHIMOL-BARBOSA, 2010), e a oral, a qual está intimamente relacionada ao consumo de alimentos contaminados, tais como carne crua ou mal cozida de caça e, ultimamente, ao consumo de caldo de cana, bacaba e açaí, sendo este último exclusivo na Região Amazônica Brasileira (VALENTE, 2008). Casos já foram registrados na Amazônia Brasileira via farinha de mandioca e camarão. Os dados da Secretaria de Estado de Saúde Pública do Pará – SESPA - mostram elevados números de ocorrências desde que o Programa de Doença de Chagas foi instalado, em 2006, no Estado, sendo que em 2010 ocorreu um número inferior de registros com relação aos anos anteriores (Figura 2). Em 2011, o número alcançou 138 casos, ultrapassando o número de casos de 2010. O Pará é responsável por 80% dos casos no Brasil. Esta doença

mata 14 mil pessoas por ano e pode ter infectado cerca de oito milhões de pessoas nos 21 países endêmicos, localizados na América Central e América do Sul (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2011).

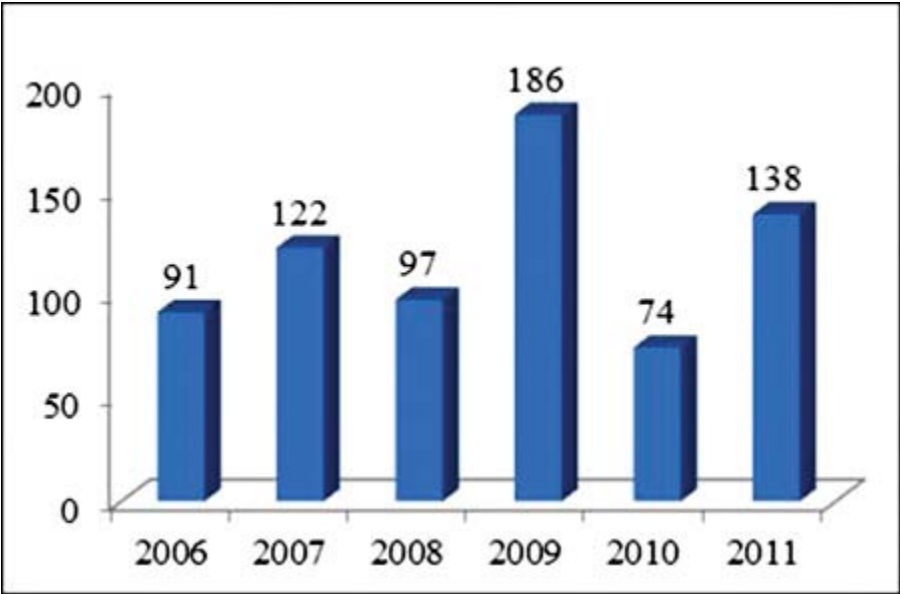


Figura 2. Casos de Doença de Chagas aguda no Estado do Pará entre 2006 e 2011.

Com a criação do Programa Estadual de Controle da DC do Pará, o número de casos registrados aumentou bastante, uma vez que houve treinamentos dos agentes de saúde e técnicos da área para a identificação do *T. cruzi* via análises rápidas e eficientes. Um estudo científico, através de inquéritos populacionais realizados com indivíduos infectados, concluiu que o suco de açaí é o principal veículo transmissor do *T. cruzi* no Estado do Pará (NÓBREGA et al., 2009).

Estes fatos implicaram num esforço da comunidade científica e esferas públicas de governo no sentido de entender o que pode estar ocorrendo na cadeia produtiva dos frutos do açazeiro para uma possível atração de barbeiros e, consequente, contaminação do suco.

O AÇAÍ

O açazeiro (*Euterpe oleracea* Martius) é uma palmeira típica do estuário amazônico, dividindo originalmente o ecossistema de várzea com outras árvores como o buriti (*Mauritia flexuosa*), inajá (*Maximiliana maripa*), juçara (*Euterpe edulis*) e tucumã

(*Astrocaryum aculeatum*) (ROGEZ, 2000). Rogez (2000) desenvolveu uma ampla pesquisa sobre a composição do açaí e destacou três pontos positivos nas conclusões do trabalho: a riqueza da bebida açaí em óleo, com perfil de ácidos graxos semelhante ao azeite de oliva, em fibras e em antioxidantes (polifenóis e tocoferóis) (Tabela 1). A partir destes dados, o açaí deixou de ser um alimento exclusivamente regional e passou a ser comercializado nas outras regiões do Brasil e, progressivamente, a nível internacional, sendo o Estado do Pará o principal produtor de açaí, alcançando, em 2009, 88% das 121 mil toneladas comercializadas no Brasil (TURINI, 2009).

Tabela 1. Composição nutricional, em base seca, e valor de pH e polifenóis totais do açaí.

Determinações	Schauss et al. (2006)	Menezes et al. (2008)	Bichara e Rogez (2011)
pH	-	-	5,23±0,27
Lipídeos (%)	32,50	40,75±2,75	52,64±5,23
Proteínas (%)	8,10	8,13±0,63	10,05±1,15
Glicose (%)	0,80		1,55±0,50
Frutose (%)	0,40		1,36±0,69
Sacarose (%)	<0,10	42,53±3,56*	0,05±0,09
Fibras (%)	44,20		25,22±6,71
Cinzas (%)	3,80	3,68±0,08	3,09±0,84
Polifenóis totais (%)	1,39	-	3,80

* Soma dos teores de carboidratos totais e fibras.

Vários grupos de pesquisa começaram a investigar a funcionalidade do suco de açaí ligada aos seus antioxidantes, o que levou por sua vez a um aumento do número de artigos publicados em revistas indexadas a nível internacional, de 0 em 2000 a 32 publicações em 2011 (BICHARA; ROGEZ, 2011). O aumento médio da demanda nos mercados nacional e internacional tem sido de 55% e 70%, respectivamente. Como a oferta de frutos cresceu apenas a um ritmo de 14%, o preço do fruto aumentou de forma regular e contínua nesses anos todos, passando de R\$ 5,00 a rasa (13,5 kg de frutos) em 1999 para R\$ 20,00 em 2011, sendo que a inflação acumulada nesse mesmo período alcançou patamares de 85% (CARVALHO, 2011). Ou seja, os produtores de frutos de açaí obtiveram, por rasa comercializada, uma margem de lucro de 116% acima da inflação acumulada para o mesmo período e se motivaram cada vez mais a aumentar sua produção através do manejo dos seus açazeais. Este manejo deveria consistir em um conjunto de boas práticas agrícolas visando o aumento da produtividade dos açazeiros. Entretanto, a maioria dos pequenos agricultores eliminaram outras espécies nativas e os açazeais tornaram-se, cada vez mais,

um sistema semelhante ao de monocultura (HOMMA et al., 2006). Neste contexto, os insetos, incluindo o barbeiro, são afugentados dos seus habitats naturais, aproximando-se das casas nos ribeirinhos, por uma questão de busca de alimento (ARAÚJO et al., 2009). Por exemplo, na Amazônia Oriental Brasileira, o inajazeiro é a principal espécie onde encontra-se os principais hospedeiros de *T. cruzi*, como os marsupiais, mamíferos e aves (VALENTE, 2008). Assim, o aumento da demanda de frutos repercutiu sobre diferentes parâmetros socioambientais e econômicos: uma forte redução da biodiversidade no ecossistema de várzea, o deslocamento dos barbeiros para a proximidade das casas dos ribeirinhos, onde podem continuar a alimentarem-se, e o aumento do preço para os produtores e para os consumidores da bebida açaí (Figura 3).



Figura 3. A bebida açaí obtida no despulpamento dos frutos.

O açaí apresenta suas particularidades no que tange ao seu preparo para a comercialização em paneiros, nos grandes centros urbanos da Amazônia. A colheita é feita ou no início da manhã, com maior frequência entre 6 e 10 horas porque as temperaturas são mais amenas, ou depois das 15 horas, segundo as necessidades de comercialização; porém jamais nas horas com maior incidência de raios solares. Os frutos perdem umidade rapidamente se a debulha ocorre nestas horas. Esta etapa ocorre logo após a colheita, geralmente no mesmo local, sendo os frutos acondicionados em paneiros. Os paneiros cheios são levados até o domicílio, e, mais tarde, até o trapiche para a comercialização, o qual fica à frente das casas à espera das embarcações para o transporte. A duração desses percursos, a pé, pode ser de até uma hora. Em certos casos, os produtores colocam folhas no fundo e em cima do paneiro para preservar o frescor dos frutos. Os açaizeiros crescem principalmente em zonas de várzea, sendo os frutos encaminhados

para os centros de comercialização em pequenas embarcações de porões tampados ou não. Enquanto que fora há ambiente em microaerofilia, dentro dos porões há condições próximas da anaerobiose. Os paneiros não são adequados para o transporte dos frutos, pois, como são muito vazados e de material vegetal poroso, os frutos de açaí ficam diretamente expostos a todo tipo de contaminação microbiana. Recomenda-se a utilização de basquetas de plástico durante toda a cadeia de comercialização. Quando chegam aos centros de compra e venda, a grande maioria dos paneiros de frutos é comercializada para pequenos comerciantes de feiras-livres, barraquinhas de rua, pontos comerciais espalhados pelas cidades, onde se extrai a polpa do fruto para a venda.

OS FATORES DE ATRAÇÃO DO BARBEIRO

Os triatomíneos, também conhecidos como *barbeiro*, *chupão*, *chupança*, *procotó*, *vum-vum*, pertencem à subfamília *Triatominae*, a qual está representada por 137 espécies descritas na América Latina, mas apenas sete figuram na lista de principais vetores da Doença de Chagas: *Triatoma infestans*, *T. dimidiata*, *T. sordida*, *T. brasiliensis*, *T. pseudomaculata*, *Panstrongylus megistus* e *Rhodnius prolixus* (GALVÃO et al., 2003). Entretanto, na Amazônia Brasileira estas espécies nunca foram encontradas, e sim outras espécies, que também podem ser transmissoras (Figura 4) (IEC, 2007).



Figura 4. Principais espécies de triatomíneos capturadas e identificadas na Amazônia Brasileira: A) *Triatoma rubrofasciata*; B) *Panstrongylus liganrius*; C) *P. geniculatus*; D) *Rhodnius pictipes*; E) *R. robustus*; F) *R. milesi*; G) *R. brethesi*; H) *Eratyrus mucronatus*; I) *Microatriatoma trinidadenses*. IEC (2007).

Os barbeiros, sendo hematófagos, dedicam suas habilidades sensoriais a detectarem sinais físicos e químicos, emitidos por seus hospedeiros (LAZZARI et al., 1998; REISENMAN et al., 2000), através de características morfológicas internas e externas das antenas e propriedades funcionais das células receptoras que determinam a natureza dos estímulos. Segundo Guerenstein e Lazzari (2009), esta subfamília de insetos utiliza o calor, a umidade e os odores como as três melhores pistas para detectar uma fonte alimentar. Alguns autores, como Barghini (2008) e Lazzari (1992) ainda citam a luz como fator relevante na atração destes insetos. Todos estes fatores são abordados a seguir.

CALOR

GENERALIDADES

A sensibilidade dos triatomíneos ao calor é extremamente alta. Estes insetos reagem mesmo com detecções mínimas de energia. Lazzari e Núñez (1989) obtiveram respostas significativas de atração do inseto quando foram utilizadas pequenas fontes de calor e apenas alguns $\mu\text{Watt}/\text{cm}^2$. Isto significa dizer que eles seriam capazes de perceber um rosto humano numa distância de 2 metros e um cachorro, animal que possui sangue mais quente, a vários metros de distância.

Os triatomíneos permanecem sendo o único grupo de insetos sugadores de sangue, para o qual a capacidade de detectar a radiação infravermelha emitida pelo corpo do hospedeiro tem sido demonstrada (LAZZARI; NÚÑEZ, 1989; SCHMITZ et al., 2000). Mas o que isso significa em termos de localizar um hospedeiro? Para a resposta, alguns conceitos termodinâmicos são necessários. A transferência de calor entre dois corpos pode ocorrer por três diferentes processos físicos: condução, convecção e irradiação.

Quando o calor de condução energiza átomos, aumenta sua vibração, que por sua vez se propaga através do material. No caso em interesse, o material é o ar e o resultado é a formação de um gradiente de temperatura ao redor do corpo do hospedeiro, o qual pode ser usado para a orientação dos insetos (GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009).

A convecção concerne em uma troca de calor através de um fluido em movimento. Quando o fluido (ar) é aquecido por condução a partir de um corpo, sua temperatura aumenta e isto o torna menos denso. Subsequentemente, inicia-se um caminho ascendente a partir da fonte de calor. Quando a temperatura do fluido diminui, a densidade aumenta, iniciando um caminho descendente. Para alguns insetos hematófagos, a convecção não é apenas uma questão de transferência de calor, mas também de produção de correntes de ar ascendentes que transportam os odores dos hospedeiros. Mosquitos, por exemplo, parecem fazer uso de correntes de convecção numa abordagem vertical, de cima para baixo, a um hospedeiro (LEHANE, 2005 apud GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009).

O terceiro mecanismo, a radiação, envolve a emissão e absorção de energia radiante de comprimentos de onda correspondentes à região do infravermelho do espectro eletromagnético. Qualquer objeto em temperatura acima do zero absoluto (0 K ou -273°C) emite radiação infravermelha em um comprimento de onda correspondente a sua temperatura (GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009).

A capacidade de detecção de calor radiante tem sido encontrada em três grupos de animais:

serpentes, *Coleoptera pirofiticas*¹ e *Triatominae*. Para um inseto hematófago, esta detecção implica na habilidade de acessar, a partir de qualquer posição relativa, o calor emitido por um hospedeiro em potencial, sem perturbações causadas pelo vento, o qual rompe gradientes de condução e correntes convectivas (JURBERG et al., 2005).

CASO DO AÇAÍ

Em estudos de laboratório, Aguiar (2010) e Pompeu et al. (2009) estimaram um valor de calor específico dos frutos do açaizeiro da magnitude de $3,15 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ e $3,84 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, respectivamente, sendo da mesma ordem de grandeza da mangaba ($3,88 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), acerola ($3,70 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), uva tipo Itália ($3,71 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), cajú ($3,69 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), seriguela ($3,23 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), umbú ($4,13 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$), manga Espada ($3,45 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$) e banana ($2,96 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$) (RIBEIRO et al., 2002). Estes resultados inferem que o açaí dissipa uma relevante quantidade de energia no seu período pós-colheita. Admitindo que a carga real deste fruto nos trapiches por dia na Amazônia, esperando o transporte por barcos, pode alcançar 1,5 toneladas, há uma dissipação de energia da ordem de até 20.300 kJ (4.800 kcal), considerando uma variação máxima de temperatura de $4,30^\circ\text{C}$ dos frutos no período pós-colheita (AGUIAR, 2010).

LUZ

GENERALIDADES

As moléculas que constituem os receptores da radiação eletromagnética dos diversos sistemas visuais apresentam uma ampla variação, que inicia em torno de 350 nm e termina provavelmente no infravermelho, em torno de 800 nm, com sensores específicos pouco comuns. Os insetos possuem uma escassa sensibilidade ao vermelho. Apesar disto, visitam flores e frutos de cor vermelha e são atraídos por estes porque as plantas possuem mecanismos específicos para se tornarem visíveis. As flores apresentam pigmentos, as antocianinas, que refletem a radiação UV. Tal pigmento muda profundamente a aparência e a visibilidade quando os sensores óticos possuem essa capacidade de discriminação (BARGHINI, 2008). Um exemplo visual é apresentado na Figura 5.



Figura 5. *Taraxacum vulgare* (Asteraceae) fotografada com objetiva normal (A) e com objetiva que destaca a radiação UV (B). Rørslett (2009).

¹ Insetos conhecidos como besouros americanos, ou, simplesmente, besouros.

A visão na banda do ultravioleta A (entre 320 nm e 400 nm) está presente apenas nos insetos, répteis e aves, enquanto nos mamíferos, e em especial no homem, essa visão inicia apenas por volta dos 400 nm (BARGHINI, 2008). Reisenman e Lazzari (2006) citam que a maioria das espécies de insetos possui três tipos de fotoreceptores espectrais com picos de sensibilidades no ultravioleta (~ 350 nm), azul (~ 440 nm) e no verde (~ 530 nm). Reisenman e Lazzari (2006) detectaram que insetos da espécie *T. infestans* (n=114) tendem a permanecer menos tempo no escuro quando existem fontes de iluminação com comprimentos de onda na região de 357 nm (UV-A) e 600-700 nm (laranja ao vermelho). Em outro estudo, Minoli e Lazzari (2006) verificaram que *R. prolixus* têm maior tendência para voar (51,1%) do que *T. infestans* (40,0%). A presença de luz não afetou esta tendência: 46,9% iniciaram voo sob condições de escuridão, 46,2% na presença de luz branca e 40,0% na presença de luz UV. *T. infestans* preferiu voar em direção à luz branca, mas exibiu voo randomizado quando submetido à luz UV ou branca. Por outro lado, *R. prolixus* apresentaram voo aleatório na escuridão, mas foram sensivelmente atraídos à luz branca. Com relação à presença de luz UV, esta espécie exibiu um comportamento de voo bidirecional, ora a favor, ora contra a fonte de luz. Com relação ao sexo, houve diferença entre fêmeas (46,5% iniciaram voo) e machos (33,5% iniciaram voo) de *T. infestans*; não foi o caso do *R. prolixus*, onde não houve diferença estatística, 52,5% das fêmeas iniciaram voo contra 45,4% dos machos. Luitgards-Moura et al. (2005), utilizando armadilhas com luz azul e UV instaladas nos espaços extra e peridomiciliares, entre 19:00h e 22:00h, realizaram capturas em assentamentos rurais (Roraima-Brasil), das espécies *Triatoma maculata*, *Rhodnius pictipes*, *Rhodnius robustus* e *Panstrongylus geniculatus* (Tabela 2).

Tabela 2. Triatomíneos capturados em assentamentos rurais de Roraima-Brasil, entre Janeiro de 1999 e Fevereiro de 2001.

Assentamento	Espaço	Espécie de Triatomíneos	nº de insetos	Positiva (T. cruzi)
Rorainópolis	Intradomiciliar	R. pictipes	450	0
		R. robustus	450	0
	Peridomiciliar (anexos de animais)	R. pictipes	450	0
		R. pictipes	45	26
	Extradomiciliar (palmeira)	R. robustus	45	26
		R. pictipes	30	16
Passarão	Intradomiciliar	R. robustus	30	16
		T. maculata	48	2
	Peridomiciliar	P. geniculatus	1	1
		T. maculata	48	2
	Extradomiciliar (ninhos de aves ²)	-	6	0
Ilha	Intradomiciliar	-	17	0

¹-Em Rorainópolis, *R. pictipes* e *R. robustus* foram capturados nos espaços peridomiciliar e extradomiciliar em palmeiras de buriti (*Mauritia flexuosa*); ²-6 ninhos da ave *Egreta thula* (garça).

CASO DO AÇAÍ
Os frutos de açaí apresentam teores de antocianinas elevados, da ordem de 1.650 mg/kg (ROGEZ et al., 2011). Esta classe de compostos fenólicos está relacionada com atração de insetos, pois apresentam a propriedade de reflexão de radiações UV, a qual está ligada à defesa das plantas, na proteção aos radicais livres. Aguiar (2010) demonstrou que o teor dos principais compostos fenólicos do açaí diminui com o avanço do tempo pós-colheita, em função da fermentação espontânea: cianidina 3-glicosídeo diminuiu em 88%, cianidina 3-rutinosídeo e homorientina diminuíram em 78% e orientina diminuiu em 72% seu teor. Como os paneiros com frutos são empilhados nos trapiches das casas ribeirinhas sob a luminosidade solar, ocorrerá maior reflexão dos raios UV ao ambiente, como mostra a Figura 10. Desse modo, a área de concentração das antocianinas torna-se consideravelmente maior aos insetos possuidores de detecção de UV, como são os triatomíneos. Portanto, uma vez que há insetos nas proximidades do trapiche, há de considerar, também, este fator como relevante na atração dos vetores da Doença de Chagas.

UMIDADE RELATIVA

GENERALIDADES
A Umidade Relativa (UR) é um fator ambiental que pode influenciar diferentes aspectos da vida de um inseto (GUARNERI et al., 2002), por isso vários pesquisadores tomaram esse fator como alvo de estudos, fazendo correlações com os triatomíneos. O vapor d’água tem sido reportado como boa pista de localização de hospedeiros vertebrados por insetos hematófagos, entretanto muitos estudos mostram-se restritos com relação às propriedades eletrofisiológica ou morfológica das células sensoriais (BARROZO et al., 2003). De acordo com Brown (1951), a umidade é o principal atraente quando a temperatura do ar atinge valores maiores do que 15°C. Wigglesworth e Gillet (1934) reportaram que fontes de calor úmido são mais atrativos do que fontes de calor seco e encontraram tal efeito sobre a espécie *R. prolixus*. Isso pode ser bem relacionado com os animais que eliminam calor através da superfície corporal sob várias formas, uma delas é por evaporação de água. Roca e Lazzari (1994), estudando a influência da UR sobre *T. infestans*, verificaram que tanto adultos quanto ninfas permaneceram indiferentes, em relação ao alimento, em UR próximas de zero. Lorenzo e Lazzari (1999) apresentaram que esta mesma espécie prefere abrigos com baixa UR, enquanto que Barrozo et al. (2003) concluíram que fontes úmidas de calor, à temperatura ambiente, foram atrativas a *T. infestans*, porém tal efeito foi limitado a curtas distâncias entre o inseto e a fonte de umidade. *R. robustus* prefere ambientes úmidos, como o da Região Amazônica. Entretanto, Rocha et al. (2001) citam que esta espécie, muito encontrada nos Estados do Pará e Amazonas, também apresentam rápida adaptação a ambiente com UR baixa (40%). A temperatura exerceu maior influência no comportamento biológico desses insetos. Enquanto que, Gómez-Nuñez (1964), num estudo sobre criação de *R. prolixus*, percebeu que a UR exerceu maior impacto comportamental sobre o inseto, quando está associada a elevadas temperaturas ambientais (>30°C).

CASO AÇAÍ: 1

Segundo Pompeu et al. (2009), os frutos do açaizeiro, sob circulação de ar forçada, apresentam uma perda de massa de 3,5% após 44 horas a 30°C. Aguiar (2010) mostrou que os frutos perderam 1,7% de massa após 27 horas sob 30°C sem circulação de ar forçada, simulando o transporte dos frutos nos porões dos barcos. Em 3 horas de experimento, Aguiar (2010) relata que os frutos apresentavam-se “suados”, estado resultante do processo respiratório dos mesmos em ambiente fechado (condensação de vapor d’água). Esta umidade é liberada ao ambiente e com correntes de ar podem ser detectadas por insetos com esta capacidade, como os barbeiros, sendo esta probabilidade potencializada pela elevada temperatura da região Norte do Brasil.

ODORES

GENERALIDADES

Os odores viajam pelo ar em discretos pacotes que, em determinada distância da fonte, se espalham no ar limpo e são detectados como estímulos intermitentes (pulsados). Para um inseto, em pleno voo, encontrar a fonte do odor significa detectar uma frequência de estímulos odoríferos (GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009). A detecção dos odores liberados pelos hospedeiros tende a aumentar a atividade locomotora dos barbeiros (GUERENSTEIN; GUERIN, 2001). Em habitat domésticos, o aumento desta atividade espontânea ou induzida por odores (ativação) pode fazer com que os insetos deixem seu refúgio em direção aos odores, mesmo que encontrem-se a longas distâncias (atração). Ambas as respostas comportamentais, ativação e atração, podem ser evocadas pelas misturas de odores naturais dos hospedeiros ou por um só constituinte desta mistura (GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009). É conhecido que o gás carbônico (CO₂) exerce um efeito de atração sobre insetos hematófagos (GUERENSTEIN; HILDEBRAND, 2008). Esta é uma das consequências da adaptação dos triatomíneos ao habitat dos mamíferos, os quais oferecem alimento abundantemente (sangue). *T. infestans* foram atraídos por CO₂ sob as condições de estimulação pulsada e contínua, embora uma elevada frequência de pulsação (contínua) tornasse o CO₂ um repelente (BARROZO; LAZZARI, 2004b). Não se sabe se esta diferença é, por exemplo, relatada enquanto o barbeiro caminha em busca de hospedeiro ou por causa de seu habitat, onde o odor pode se dispersar de uma maneira mais homogênea (isto pode ser esperado à noite, especialmente nos habitat domésticos e peridomésticos, onde a turbulência atmosférica é menor e os odores mais contínuos) (LEHANE, 2005 apud GUERENSTEIN; LAZZARI, 2009).

As respostas orientadas em direção ao CO₂ são moduladas pelo ritmo circadiano² endógeno. Os insetos respondem ao CO₂ apenas no início da *escotofase*³, quando saem à procura

2 Designa o período de aproximadamente um dia (24 horas) sobre o qual se baseia todo o ciclo biológico do corpo humano e de qualquer outro ser vivo, influenciado pela luz solar.
3 Fase de escuro num período claro/escuro.

de alimento (BARROZO et al., 2004; BARROZO; LAZZARI, 2004a). Um estudo sobre a produção de CO₂, a partir de leveduras de panificação, apresentou efeito atrativo aos triatomíneos, em armadilhas de laboratório e sob condições naturais (GUERENSTEIN et al., 1995; LORENZO et al., 1998). Gás carbônico tem sido testado com outros odores, como os Ácidos Graxos de Cadeia Curta (AGCC) e o ácido láctico, os quais são comumente encontrados na transpiração de hospedeiros vertebrados, por exemplo, roedores, aves, humanos e coelhos. Os resultados obtidos estão sumarizados no Tabela 3.

Tabela 3. Mistura de odores sintéticos testados em estudos comportamentais de triatomíneos. L-AL: L-(+) Ácido Láctico; C₃-C₆: referem-se aos ácidos carboxílicos n-alifáticos.

Misturas Testadas	Aumento da ativação	Aumento da atração
L-AL + CO ₂ ^a	Não	Sim ^b
L-AL + C ₃	Sem dados	Sim ^b
L-AL + C ₄	Sem dados	Sim ^b
L-AL + C ₅	Sem dados	Sim ^b
L-AL + C ₃ + C ₄ + C ₅	Sem dados	Sim ^b
L-AL + C ₆	Sem dados	Não
C ₃ + C ₄ + C ₅	Sem dados	Não
C ₃ + C ₄ + C ₅ + CO ₂	Sem dados	Não
L-AL + C ₃ + C ₄ + C ₅ + CO ₂	Sem dados	Sim ^{b,c}
CO ₂ + Amônia ^{a,d}	Sim	Sim
Ácido Isobutírico + Nonanal	Não	Não
Ácido Isobutírico + Amônia	Não	Não
Ácido Isobutírico + CO ₂	Não	Não
1-octen-3-ol + CO ₂	Não	Não

^a Teste com ninfas de *R. prolixus*. ^b Efeito Sinérgico. ^c Atração similar ao evocado por odores de ratos. ^d Não houve resposta clara quando estes compostos foram testados isoladamente. Fonte: Guerenstein e Lazzari (2009).

CASO AÇAÍ: 2

Aguiar (2010) quantificou boas quantidades de ácido láctico, ácido acético, etanol (Figura 6) e gás carbônico (27 mL CO₂/kg.h), sendo este último um produto do processo respiratório, durante o período pós-colheita dos frutos do açaizeiro. Neste estudo, duas condições de transporte dos frutos utilizadas em barcos na Amazônia foram simuladas: a) em sistema aberto e, b) em sistema fechado.

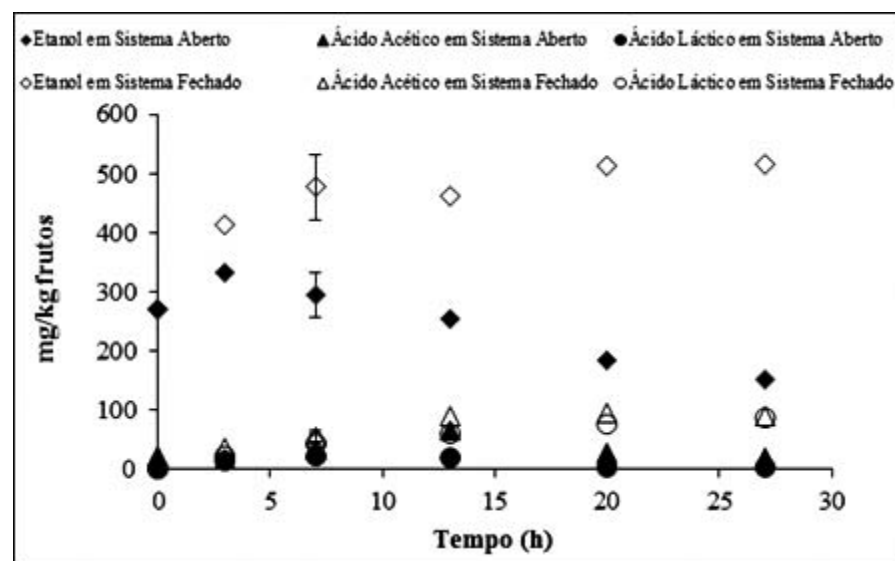


Figura 6. Produção de compostos orgânicos pelos frutos do açaizeiro durante 27 horas pós-colheita. Aguiar (2010).

Aguiar (2010) mostrou que os frutos de açaí fermentam durante o transporte, sendo que de forma mais tênue em ambiente com microaerofilia. Isto é um fato preocupante, uma vez que, por menor que seja a produção de compostos voláteis, há a presença de correntes de ar. Importante ressaltar que os barbeiros, uma vez atraídos pelos frutos, dificilmente retornaram ao seu habitat natural, por se tratar de insetos com pouca atividade locomotora. Em um estudo complementar, Lima (2011) utilizou machos da espécie *R. pictipes*, muito encontrada na região Amazônica, para avaliar a atração aos frutos do açaizeiro. Misturas contendo ácido lático, ácido propiônico, ácido butírico e ácido valérico foram utilizadas nas concentrações constantes na literatura para os ensaios de atração em caixa fechada contendo 4 aletas (Figura 7A) (BARROZO; LAZZARI, 2004a; ORTIZ; MOLINA, 2010). Estes compostos são comumente encontrados na transpiração (suor) de vertebrados que servem de fonte alimentar aos barbeiros, como aves, ratos, gambás e humanos (ORTIZ; MOLINA, 2010; PEREIRA et al., 2012).

As misturas foram colocadas em papel filtro (3cm x 3cm), o qual era fixado em uma das quatro aletas (ponto vermelho na Figura 7A). As outras aletas continham os brancos (hexano) (pontos azuis na Figura 7A). A cada ensaio a mistura contendo os compostos ácidos era posta em aletas distintas. Os odores foram carregados por uma corrente de ar a 0,6 m/s a partir de um ventilador posicionado do lado oposto, onde eram liberados os triatomíneos (extremidade do lado 2 da caixa).

Em seguida, outro experimento foi realizado com 9 paneiros contendo frutos de açaí (126 kg de frutos), em um trapiche localizado na Universidade Federal do Pará (*Campus do Guamá*, Belém, PA), no início da escotofase e em condições climáticas naturais da Região Amazônica (Figura 7B).

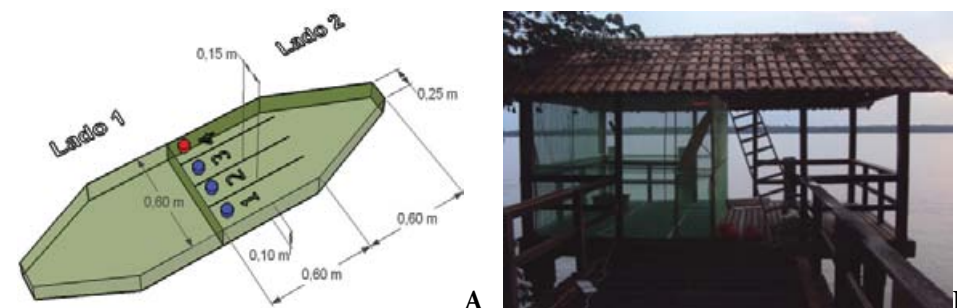


Figura 7. Esquemas dos experimentos de atração realizados em caixa fechada (A) e em trapiche com frutos de açaí (B). Lima (2011).

Os resultados em sistema fechado evidenciaram que 10% (três de trinta) dos insetos foram atraídos quando foram disponibilizados aos mesmos uma mistura quaternária com 40 mg/mL de ácidos lático e propiônico e, 0,4 mg/mL de ácidos butírico e valérico.

No experimento realizado com frutos de açaí no trapiche, dois de vinte e dois insetos voaram em direção a um dos paneiros que continham frutos de açaí, validando que a atração destes insetos pelos frutos é factível e influenciada por fatores inerentes ao fruto, inseto e ambiente. Segundo Guerenstein e Lazzari (2009), as correntes de ar exercem papel fundamental, pois irão transportar os odores aos insetos.

BOAS PRÁTICAS DE FABRICAÇÃO NA CADEIA PRODUTIVA DO AÇAÍ

Boas Práticas de Fabricação (BPF) são as medidas específicas que devem ser adotadas a fim de garantir a qualidade sanitária e a conformidade dos produtos alimentícios com os regulamentos técnicos específicos (ANVISA, 2008). Logo, o objetivo das regras das BPF é auxiliar as pessoas que trabalham com o processamento de alimentos, para que possam eliminar quase na totalidade os riscos de contaminação do alimento que produzem, por quaisquer tipos de contaminantes. No caso do açaí, o bater e o industrial devem se atentar-se desde a compra dos frutos, com os cuidados durante o processamento do suco, até a venda final de seus produtos. Bezerra (2009) menciona que o fabricante artesanal de açaí (bater) deve observar bem as condições do fruto, a limpeza, sua consistência, gosto, cheiro e verificar se não há odores estranhos, como cheiro de óleo, urina de animais e

produtos químicos.

A participação dos atores (produtor, atravessador, feirante, batedor e industrial) envolvidos na cadeia de comercialização do açaí é de fundamental importância para o controle da qualidade dos frutos que chegam aos grandes centros comerciais da região Amazônica, como Belém. Medidas preventivas deveriam fazer parte de um projeto de implantação de BPF, tal como incentivos de produção socioambiental por parte das esferas governamentais sobre tal cadeia (Figura 8). Em função disso, o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (Sebrae) lançou, em 2011, o Programa Alimento Seguro – Açaí (PAS-Açaí) e o Governo do Estado do Pará publicou no início de 2012 um decreto para implantação de boas práticas na produção e na comercialização dos frutos de *Euterpe oleracea*.

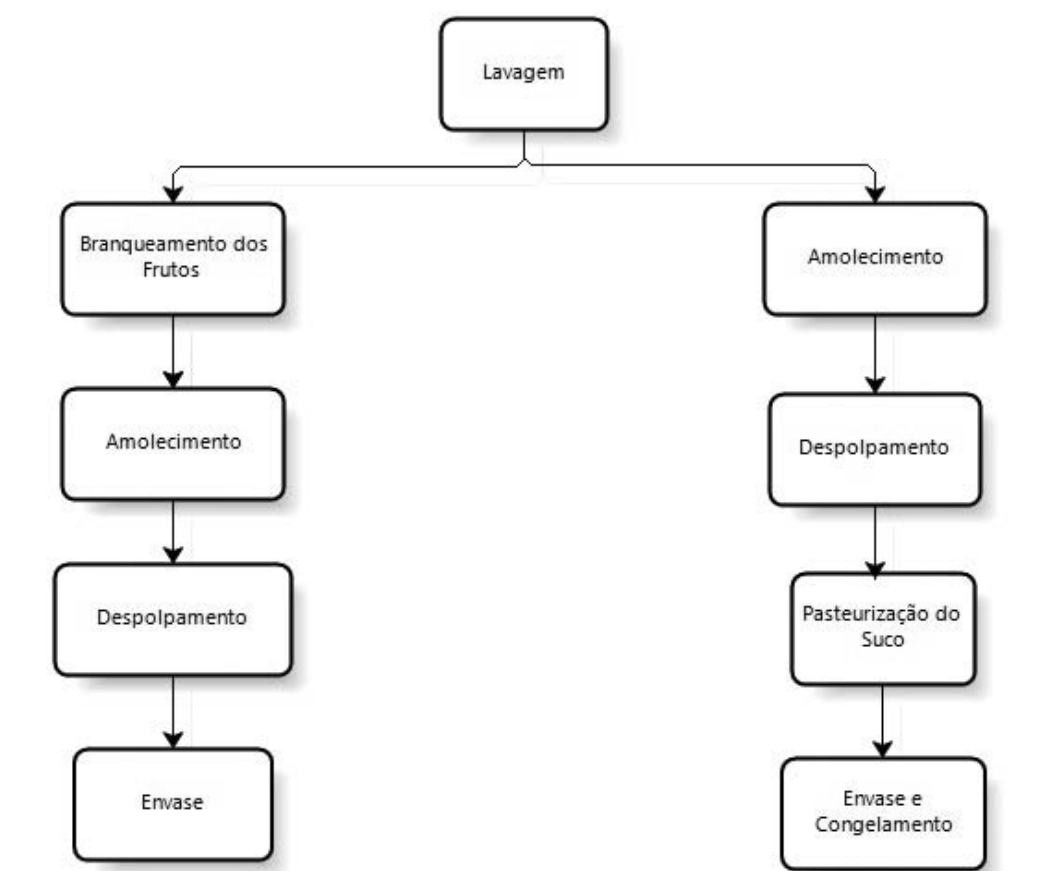


Figura 8. Fluxograma da cadeia produtiva do açaí após recepção dos frutos. À esquerda o processo artesanal e à direita o processo industrial.

As etapas apresentadas na Figura 8 se constituem em ações de BPF para se eliminar a possibilidade de contaminação do açaí pelo *T. cruzi*, ou seja:

LAVAGEM

Os frutos são imersos em água para a retirada das sujidades aderidas aos mesmos. Normalmente, insetos são retirados com facilidade nesta etapa, pois os mesmos flutuam na água. Entretanto, testes realizados em laboratório mostraram que o barbeiro alimentado, com maior densidade corpórea, não flutua (*comunicação verbal do Ministério da Saúde*), acarretando a impossibilidade de verificação visual do mesmo em meio aos frutos.

BRANQUEAMENTO

Logo após a lavagem, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil (ANVISA) recomenda a realização do branqueamento, etapa na qual os frutos são mergulhados em água a 80°C por 10 segundos para eliminação de oxigênio, o qual é substrato das enzimas oxidativas, e destruição de 1 até 2 ordens logarítmicas de bactérias e fungos (ROGEZ, 2000), ocasionando também a morte do barbeiro ou qualquer outro inseto. O *T. cruzi* é eliminado por esta etapa quando encontra-se no material fecal do barbeiro, mas ainda não há comprovação de sua morte no organismo do inseto. Há uma minoria de batedores artesanais que realiza o branqueamento, entretanto, o Governo do Pará está abrindo linha de crédito para a adequação higiênico-sanitária destes batedores. Atualmente, é obrigatória a realização do branqueamento aos batedores e da pasteurização à indústria (PARÁ, 2012).

AMOLECIMENTO

Os frutos são imersos em água para o amolecimento do epicarpo e do mesocarpo, com a finalidade de facilitar o processo de despulpamento. As variáveis deste processo são a temperatura da água e o tempo de imersão. De acordo com os processadores, estas variam conforme a procedência dos frutos e seu grau de maturidade. A água utilizada geralmente está à temperatura ambiente ou na faixa de 40-45°C. A esta temperatura não há a morte do *T. cruzi*. O tempo de amolecimento varia de 10 a 60 minutos e, quanto maior for o grau de maturação, menor será o tempo de imersão dos frutos.

DESPOLPAMENTO

Etapa que envolve o atrito das palhetas da despulpadora com os frutos e entre os frutos, adição de água e filtração em despulpadora vertical (Figura 9). Nesta etapa, os relatos são claros que pode haver maceração de barbeiros junto com os frutos.

Foto: Hervé L. G. Rogez



Figura 9. Despolpamento dos frutos do açaizeiro em despolpadora elétrica vertical.

PASTEURIZAÇÃO

Esta etapa é exclusivamente industrial, sendo a responsável pela eliminação da carga bacteriana a níveis aceitáveis para a saúde humana e para maior conservação dos antioxidantes, devido à destruição das enzimas oxidativas. O *T. cruzi* não sobrevive à temperatura de pasteurização recomendada para o açaí (80-85°C por 10-30 segundos). Além de garantir a morte do *T. cruzi* (FERREIRA et al., 2001), não há perdas significativas do teor de antocianinas e do sabor original do suco.

ENVASE E CONGELAMENTO

Esta etapa é exclusiva do setor industrial e gerou alguns conflitos de resultados em anos anteriores com relação à sobrevivência do *T. cruzi* ao congelamento comercial (-20°C) (VALENTE, 2008). Entretanto, Barbosa-Labello (2009) demonstrou que este parasita sobreviveu em polpa de açaí após 144 horas sob refrigeração (4°C), e após 26 horas sob congelamento (-20°C). Portanto, é muito importante a aplicação de Boas Práticas de Fabricação (BPF) desde o início da cadeia produtiva do açaí.

Processos como a refrigeração, higienização e branqueamento dos frutos são de fundamental importância, pois cessam o desenvolvimento microbiano e, por conseguinte, processos fermentativos, diminuindo ainda a taxa respiratória dos frutos, conservando a qualidade nutricional e funcional dos mesmos. Entretanto, são processos onerosos. Medidas como cobrir os paneiros, diminuir ao máximo o tempo de transporte dos frutos, fechar os porões dos barcos ou proibir o transporte em locais abertos nos barcos, o que permite a emissão de odores, gás carbônico e reflexão de raios UV, já ajudariam na prevenção da aproximação dos barbeiros nas rasas de açaí (AGUIAR, 2010).

Ao chegar às barracas, além de o batedor verificar a contaminação visualmente, por exemplo, presença de insetos, deve verificar, também, se a embalagem em que está chegando o fruto de açaí está limpa, em boas condições de uso, e se ela realmente está protegendo o fruto.

Testes laboratoriais também mostraram que a trepidação, e/ou o “balance”, dos barcos é um fator que leva os barbeiros a defecarem sobre os frutos, contaminando-os com o *T. cruzi* presentes em suas fezes. Os resultados apontaram que 20% dos insetos defecaram após 10 minutos de trepidação, similar aos das embarcações de transporte dos frutos. Esse resultado nos traz a informação de que o barbeiro pode defecar nos frutos durante o transporte, tornando ainda mais difícil a verificação visual pelos manipuladores, pois as fezes são da cor escura.

CONCLUSÃO

A inserção do homem no habitat natural de vertebrados e insetos afeta os ciclos naturais de ambos, ocasionando o surgimento de doenças ou a volta de doenças que já eram controladas, como é o caso da Doença de Chagas no Brasil. Neste caso, na Amazônia Brasileira há predominância da transmissão oral, que tinha baixa probabilidade de ocorrer.

Por conseguinte, as autoridades públicas e científicas iniciaram múltiplos trabalhos para entender e criar soluções para a prevenção da contaminação oral do açaí na Região Amazônica. Estudos mostraram que a atração dos barbeiros pelos frutos do açaizeiro é factível, pois durante o período pós-colheita, os frutos fermentam espontaneamente com liberação de calor, compostos orgânicos, umidade, gás carbônico e reflexão da luz solar (raios UV), os quais exercem efeito sobre barbeiros, simbioticamente (Figura 10). Então, outras matrizes alimentícias que sofrem fermentação e que ficam expostas podem, também, exercer tal atração, o que pode ter ocorrido com a bacaba (*Oenocarpus bacaba*), em Santarém-PA em 2008.

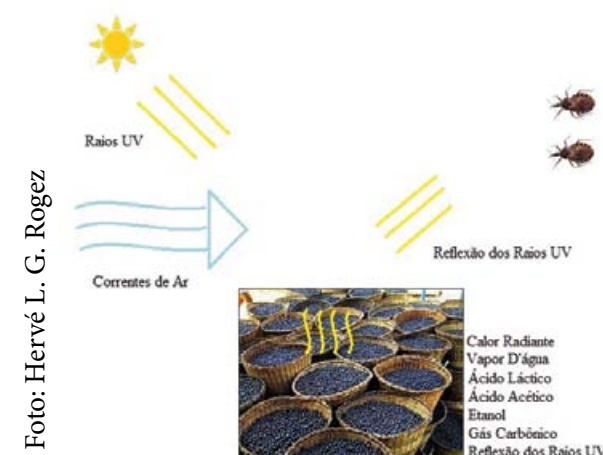


Figura 10. Esquema ilustrativo da possibilidade de atração dos barbeiros enquanto os paneiros com frutos estão empilhados nos trapiches à espera de embarcações.

Referências

AGUIAR, F. S. **Avaliação da fermentação espontânea dos frutos de *Euterpe oleracea* durante o período pós-colheita e suas possíveis implicações sobre a atração de triatomíneos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2010.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Alimentos**: Legislação de Boas Práticas de Fabricação. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/bpf.htm#frutas>>. Acesso em: 18 dez. 2008.

ARAÚJO, C. A. C.; WANIEK, P. J.; JANSEN, A. M. An Overview of Chagas Disease and the Role of Triatomines on Its Distribution in Brazil. **Vector Borne and Zoonotic Diseases**, Larchmont, v. 9, n. 3, p. 227-234, 2009.

ARGOLO, A. M.; FELIX, M.; PACHECO, R.; COSTA, J. **Doença de Chagas e seus principais vetores no Brasil**. Rio de Janeiro: Imperial Novo Milênio, 2008. 67 p.

BARBOSA-LABELLO, R. **Transmissão oral do *Trypanosoma cruzi* pela polpa de açaí em camundongos**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado em Parasitologia) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

BARGHINI, A. **Influência da Iluminação Artificial sobre a Vida Silvestre**: técnicas para minimizar os impactos, com especial enfoque sobre os insetos. 2008. 229 f. Tese (Doutorado em Ecologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

BARROZO, R. B.; LAZZARI, C. R. Orientation Behaviour of the Blood-sucking Bug *Triatoma infestans* to Short-chain Fatty Acids: Synergistic Effect of γ -Lactic Acid and Carbon Dioxide. **Chemical Senses**, Oxford, v. 29, p. 833-841, 2004a.

BARROZO, R. B.; LAZZARI, C. R. The response of the blood-sucking bug *Triatoma infestans* to carbon dioxide and other host odours. **Chemical Senses**, Oxford, v. 29, p. 319-329, 2004b.

BARROZO, R. B.; MANRIQUE, G.; LAZZARI, C. R. The role of water vapour in the orientation behaviour of the blood-sucking bug *Triatoma infestans* (Hemiptera, Reduviidae). **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 49, p. 315-321, 2003.

BARROZO, R. B.; MINOLI, S. A.; LAZZARI, C. R. Circadian rhythm of behavioural responsiveness to carbon dioxide in the blood-sucking bug *Triatoma infestans* (Heteroptera: Reduviidae). **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 50, p. 249-254, 2004.

BENCHIMOL-BARBOSA, P. R. Further comments on oral transmission of Chagas' disease in Brazil: Epidemiology, geographical distribution and viability of the infective parasite. **International Journal of Cardiology**, Amsterdam, v. 141, n. 2, p. 203-204, 2010.

BEZERRA, V. S. **Cuidados na fabricação de açaí congelado**. Macapá: Embrapa Amapá, 2009. (Programa Prosa Rural). Disponível em: <<http://hotsites.sct.embrapa.br/prosarural/programacao/2009/cuidados-na-fabricacao-de-acai-congelado>>. Acesso em: 23 ago. 2009.

BICHARA, C. M. G.; ROGEZ, H. Açaí (*Euterpe oleracea* Martius). In: YAHIA, E. M. (Ed.). **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical foods**: Açaí to Citrus. [S. l.: s. n.], 2011. v. 2. p. 1-23.

BROWN, A. W. A. Studies of the responses of the female *Aedes* mosquito. Part IV. Field experiments on Canadian species. **Bulletin of Entomological Research**, Farnham, v. 42, p. 575-583, 1951.

CARVALHO, H. **IPCA e IGP-M**: Inflação Histórica no Brasil. 2011. Disponível em: <<http://hcinvestimentos.com/2011/02/21/ipca-igpm-inflacao-historica/>>. Acesso em: 06 fev. 2012.

FERREIRA, C. S.; MARTINHO, P. C.; NETO, V. A.; CRUZ, R. R. B. Pasteurization of human milk to prevent transmission of chagas disease (Technical Report). **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, [S. L.], v. 43, n. 3, p. 161-162. 2001.

GALVÃO, C.; CARCAVALLO, R.; ROCHA, D. S.; JURBERG, J. A checklist of the current valid species of the subfamily Triatominae Jeannel, 1919 (Hemiptera: Reduviidae) and their geographical distribution, with nomenclatural and taxonomic notes. **Zootaxa**, [S. l.], v. 202, p. 1-36, 2003.

GOMEZ-NUÑEZ, J. C. Mass Rearing. **Bulletin World Health Organization**, [S. l.], v. 31, p. 565-567, 1964.

GUARNERI, A. A.; LAZZARI, C.; DIOTAUTI, L.; LORENZO, M. G. The effect of relative humidity on the behavior and development of *Triatoma brasiliensis*. **Physiological Entomology**, Oxford, v. 27, p. 142-147, 2002.

GUERENSTEIN, P. G.; LAZZARI, C. R. Host-seeking: How triatomines acquire and make use of information to find blood. **Acta Tropica**, Basel, v. 110, p. 148-158, 2009.

GUERENSTEIN, P. G.; GUERIN, P. M. Olfactory and behavioural responses of the blood-sucking bug *Triatoma infestans* to odours of vertebrate hosts. **The Journal of Experimental Biology**, Cambridge, v. 204, p. 585-597, 2001.

GUERENSTEIN, P. G.; HILDEBRAND, J. G. Roles and Effects of Environmental Carbon Dioxide in Insect Life. **Annual Review of Entomology**, Stanford, v. 53, p. 161-178, 2008.

GUERENSTEIN, P. G.; LORENZO, M. G.; NÚÑEZ, J. A.; LAZZARI, C. R. Baker's yeast, an attractant for baiting traps for Chagas' disease vectors. **Experientia**, Basel, v. 51, p. 834-837, 1995.

HOMMA, A. K. O.; NOGUEIRA, O. L.; DE MENEZES, A. J. E. A.; DE CARVALHO, J. E. U.; NICOLI, C. M. L.; DE MATOS, G. B. Açai: Novos Desafios e Tendencias. **Amazônia: Ciência e Desenvolvimento**, Belém, v. 1, n. 2, p. 7-23, 2006.

IEC - INSTITUTO EVANDRO CHAGAS. Laboratório de Doença de Chagas. **Boletim Informativo sobre Vigilância Epidemiológica da Doença de Chagas na Amazônia Brasileira**. Ananindeus, PA, 2007. 1 folder.

JURBERG, J.; GALVÃO, C.; NOIREAU, F.; CARCAVALLO, R. U.; ROCHA, D. S.; LENT, H. **Uma Incografia dos Triatomíneos**. Rio de Janeiro: Co-edição IRD Editions e Editora Gama Filho, 2005. 48 p.

LAZZARI, C. R. Circadian organisation of locomotion activity in the haematophagous bug *Triatoma infestans*. **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 38, p. 895-903, 1992.

LAZZARI, C. R.; NÚÑEZ, J. A. The response to radiant heat and the estimation of the temperature of distant sources in *Triatoma infestans*. **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 35, p. 525-529, 1989.

LAZZARI, C. R.; REISENMAN, C. E.; INSAUSTI, T. C. The role of the ocelli in the phototactic response of *Triatoma infestans* (Heteroptera: Reduviidae). **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 44, p. 1159-1162, 1998.

LIMA, T. M. **Avaliação da Atração de Triatomíneos pelos Frutos de Euterpe oleracea**. 2011. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2011.

LORENZO, M. G.; LAZZARI, C. R. Temperature and relative humidity affect the selection of shelters by *Triatoma infestans*, vector of Chagas disease. **Acta Tropica**, Basel, v. 72, p. 241-249, 1999.

LORENZO, M. G.; REISENMAN, C. E.; LAZZARI, C. R. *Triatoma infestans* can be captured under natural climatic conditions using yeast-baited traps. **Acta Tropica**, Basel, v. 70, p. 277-284, 1998.

LUITGARDS-MOURA, J. F.; PEREIRA-BORGES, J.; COSTA, J.; ZAUZA, P. L.; ROSA-FREITAS, M. G. On the possibility of autochthonous chagas disease in Roraima, Amazon Region, Brazil, 2000-2001. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, São Paulo, v. 47, n. 1, p. 45-54, 2005.

MINOLI, S. A.; LAZZARI, C. R. Take-off activity and orientation of triatomines (Heteroptera: Reduviidae) in relation to the presence of artificial lights. **Acta Tropica**, Basel, v. 97, p. 324-330, 2006.

NÓBREGA, A. A.; GARCIA, M. H.; TATTO, E.; OBARA, M. T.; COSTA, E.; SOBEL, J.; ARAÚJO, W. N. Oral Transmission of Chagas Disease by Consumption of Açai Palm Fruit, Brazil. **Emerging Infectious Diseases**, Atlanta, v. 15, n. 4, p. 653-655, 2009.

ORTIZ, M. I.; MOLINA J. Preliminary evidence of *Rhodnius prolixus* (Hemiptera: Triatominae) attraction to human skin odour extracts. **Acta Tropica**, Basel, v. 113, p. 174-179, 2010.

PARÁ. Secretaria de Saúde Pública. Sistema Único de Saúde. Coordenação de Vigilância à Saúde. Departamento de Controle de Endemias. Gerência Técnica em Doença de Chagas. **Manual de vigilância e controle da doença de Chagas para Agentes Comunitários de Saúde e Agentes em Endemias do Estado do Pará**. Belém, PA, 2009.

PARÁ (Estado). Decreto nº 326, de 20 de janeiro de 2012. Estabelece regras para cadastramento dos batedores artesanais de acai e bacaba; padrões para instalação, materiais, máquinas e equipamentos; condições higiênico-sanitárias e boas práticas de processamento, e atividades de inspeção e fiscalização. **Diário Oficial do Estado do Pará**, Belém, 24 jan. 2012. Seção 1, 2.

PEREIRA, K. S.; BARBOSA, R. L.; PASSOS, L. A. C.; AGUIAR, F. S.; ROGEZ, H.; NOYA, B. A.; GONZÁLEZ, O. N. *Trypanosoma cruzi*. In: ROBERTSON, L. J.; SMITH, H. V. (Ed.). **Foodborne Protozoan Parasites**. [S. l.]: Nova Science, 2012. p. 189-216. (Advances in Food Safety and Food Microbiology).

POMPEU, D. R.; BARATA, V. C. P.; ROGEZ, H. Impacto da refrigeração sobre variáveis de qualidade dos frutos do açaizeiro. **Alimentos e Nutrição**, Marília, v. 20, n. 1, p. 141-148, 2009.

REISENMAN, C. E.; LORENZO-FIGUEIRAS, A. N.; GIURFA, M.; LAZZARI, C. R. Interaction of visual and olfactory cues in the aggregation behaviour of the haematophagous bug *Triatoma infestans*. **Journal of Comparative Physiology A**, New York, v. 186, p. 961-968, 2000.

REISENMAN, C. E.; LAZZARI, C. Spectral sensitivity of the photonegative reaction of the blood-sucking bug *Triatoma infestans* (Heteroptera: Reduviidae). **Journal of Insect Physiology A**, [S. l.], v. 192, p. 39-44, 2006.

RIBEIRO, V. S.; SOBRAL, M. C.; ALMEIDA, M. M.; SILVA, G. F. Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas. **Rev. Bras. Produtos Agroindustriais**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 1-6, 2002.

ROCA, M. J.; LAZZARI, C. R. Effects of relative humidity on the haematophagous bug *Triatoma infestans*: Hygro-preference and eclosion success. **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 40, n. 10, p. 901-907, 1994.

ROCHA, D. S.; JURBERG, J.; CARCAVALLO, R. U.; PRESGRAVE, O. A. F.; CUNHA, V.; GALVÃO, C. Influência da temperatura e umidade no desenvolvimento ninfal de *Rhodnius robustus*. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 400-406, 2001.

ROGEZ, H. **Açai: preparo, composição e melhoramento da conservação**, Belém, PA: EDUFPA, 2000.

RØRSLETT, N. B. **Professional Nature Photographer**. 2009. Disponível em: <http://www.naturfotograf.com/UV_TARA_VUL.html#top>. Acesso em: 09 jul. 2009.

SCHMITZ, H.; TRENNER, S.; HOFMANN, M. H.; BLECKMANN, H. The ability of *Rhodnius prolixus* (Hemiptera; Reduviidae) to approach a thermal source solely by its infrared radiation. **Journal of Insect Physiology**, Oxford, v. 46, p. 745–751, 2000.

TURINI, E. Açaí (Fruto). 2010. Companhia Nacional de Abastecimento do Brasil. Disponível em: <www.mda.gov.br/o/7446519>. Acesso em: 02 nov. 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. Assessoria do hospital universitário João de Barros Barreto. **Doença de chagas é assunto do videocurso da rede RUTE**. 2011. Disponível em: <http://www.portal.ufpa.br/imprensa/noticia.php?cod=5276>>. Acesso em: 01 dez. 2011.

VINHAES, M. C.; DIAS, J. C. P. Doença de Chagas no Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 16, supl. 2, p. 7-12, 2000.

WIGGLESWORTH, V. B.; GILLET, J. D. The function of the antennae in *Rhodnius prolixus*: confirmatory experiments. **Journal of Experimental Biology**, Cambridge, v. 11, p. 120-139, 1934. abstract.

10. APLICAÇÕES DA FIBRA DO AÇAÍ EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Maria Alice Martins

José Manoel Marconcini

Edson Noriyuki Ito

Carlos Triveño Rios

Elias Hage Junior

Paulo de Souza Gonçalves

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

José Dalton Cruz Pessoa

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a importância das fibras naturais como aditivos ou reforços para produtos poliméricos vem aumentando significativamente devido a fatores como o alto preço das fibras sintéticas e à busca crescente por materiais que sejam provenientes de fontes renováveis (MEDEIROS, 2002). Dentro desta nova tendência mundial, muitos estudos têm sido realizados para a utilização destas fibras em indústrias como a da construção civil, automobilística e aeronáutica. O uso de fibras naturais tem como principais vantagens: o baixo custo; baixa abrasividade; atoxicidade, baixa densidade; baixo consumo de energia; altas propriedades mecânicas e termoacústicas. As vantagens destas fibras sobre as sintéticas incluem também aspectos ecológicos e sociais, em razão da melhor reciclabilidade e biodegradabilidade e a melhoria socioeconômica das regiões onde é realizado o cultivo (MARTINS; JOEKES, 2003; BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Dentre as áreas de interesse para aplicação de fibras naturais, a que vem sendo investigada por vários grupos de pesquisa é a de materiais compósitos e nanocompósitos poliméricos (KHALIL et al., 2012; JOSEPH et al., 1993; JOSEPH et al., 1996; NAIR; DUFRESNE, 2003; ANGELLIER et al., 2005) e a área de compósitos com polímeros biodegradáveis (ROUILLY et al., 2004; CARVALHO et al., 2003). Compósitos são materiais formados por dois ou mais constituintes quimicamente distintos em escala macroscópica e separados por uma interface. O componente contínuo é denominado de matriz, enquanto que os demais, descontínuos, são denominados de reforço. Deste modo, ambos, reforço e matriz, retêm suas identidades físicas e químicas e ainda formam uma combinação de propriedades que não podem ser atingidas pelos constituintes individualmente (CALLISTER JR, 1996). Diversos estudos têm demonstrado que fibras, como a de sisal, podem ser utilizadas na produção de compósitos com borrachas e polímeros (MWAIKAMBO; ANSELL, 1999; LI et al., 2000; MARTINS; JOEKES, 2003), o que já está começando a ser explorado em escala industrial no Brasil (SALAZAR et al., 2011). Estudos, incluindo compósitos e blendas de borracha natural, polímeros reciclados e biopolímeros têm demonstrado grande viabilidade para o desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades do que seus constituintes puros sem investimentos em rotas de sínteses. Dentro desta área, o maior interesse atual é na utilização de fibras naturais provenientes de resíduos agropecuários ou de processamento industrial.

A palmeira *Euterpe oleracea* Mart., conhecida como açaizeiro, pode ser considerada como a palmeira de maior importância econômica, social e cultural da região Norte do Brasil (QUEIROZ; MELÉM JR, 2001), onde o Estado do Pará se destaca como maior produtor e consumidor (COSTA et al., 2001). Seu grande potencial sócio-econômico é baseado na exploração do fruto, que vem sendo feita desde a época pré-colombiana, e do palmito, consumido a partir da década de 60, como substituto do palmito (NOGUEIRA; CONCEIÇÃO, 2000; CALBO; MORAES, 2000), entretanto o desenvolvimento desta agroindústria tem gerado grande volume de resíduos. Recentemente, a bebida de açaí tem conquistado mercado em outras regiões do país e no exterior devido a suas propriedades antioxidante, aos micro-nutrientes presentes e a suas propriedades energéticas (LUBRANO; ROBIN, 1997; YUYAMA et al., 2002).

O açaizeiro é uma palmeira tropical nativa da Amazônia Oriental que pode atingir até 25m de altura, possui caule com diâmetro de 15 a 25cm e ocorre geralmente formando touceiras com vários estipes (OLIVEIRA et al., 2000). Frutifica a partir do terceiro ano e a produção máxima de frutos ocorre entre o quinto e sexto ano de idade. A partir do terceiro ano, nascem de 3 a 8 inflorescências por ano, cada uma delas dará um cacho contendo algumas centenas de frutos. A espécie *Euterpe oleracea* Mart. é constituída botanicamente, segundo Costa et al. (2001), de duas variedades, distintas entre si pela coloração dos frutos quando maduro: a violácea e a branca. Os frutos da variedade violácea são ricos em antocianina e possuem maior valor comercial.

O interesse na exploração da palmeira da variedade violácea vem aumentando de maneira considerável devido ao aumento do consumo do fruto, o açaí, que pode ser encontrado principalmente sob a forma de polpa em diversos estados brasileiros. Entretanto, a utilização da palmeira do açaí é integral, além da exploração do palmito, a raiz é utilizada como vermífugo, no tratamento da malária e contra infecções hepáticas; o caule é usado na construção casas e cercas; as folhas são usadas como cobertura para as casas, ração animal e na produção de artesanato, e os cachos secos, após a extração dos frutos, são aproveitados

como vassouras (SILVA; ALMEIDA, 2004; GALLOTA; BOAVENTURA, 2005). Além destes usos, atualmente, estão sendo realizados estudos para aumentar e melhorar a utilização do açaí, tais como a avaliação microbiológica e tratamento térmico para o aumento do tempo de prateleira do suco (SOUZA et al., 2006), estudo para a conservação e caracterização reológica da polpa (CARNEIRO, 2000; ALEXANDRE et al., 2004), para a determinação da composição, estabilidade e aplicações das antocianinas presentes no açaí (HASSIMOTO et al., 2005; GALLORI et al., 2004; POZO-INSFRAN et al., 2004; BOBBIO, et al., 2000; PACHECO-PALENCIA et al., 2007), para o seu uso como pigmento para indústria alimentícia (CÔISSON et al., 2005), para utilização na área médica (CÓRDova-FRAGA et al., 2004).

Segundo o IBGE (PRODUÇÃO..., 2010), o Brasil produziu 124.421 toneladas de frutos de açaí em 2010, sendo que cerca de 90% deste volume corresponde aos resíduos gerados após o processamento agroindustrial do fruto. Estes resíduos são constituídos basicamente do caroço e de fibras. Entretanto, apesar de ser uma fonte de material lignocelulósico renovável, este resíduo representa, atualmente, um grave problema ambiental (ROGEZ, 2000; RODRIGUES et al., 2006). Diferentes métodos têm sido investigados para a utilização do resíduo da agroindústria do açaí, como a sua utilização para geração de energia, para produção de adubo (TEIXEIRA et al., 2004), para extração de antioxidante (PACHECO-PALENCIA et al., 2007) e na área de novos materiais (MARTINS et al., 2008a; MARTINS et al., 2009; PESSOA et al., 2010).

Para ampliar e otimizar a utilização industrial do fruto e do resíduo gerado no seu processamento, a caracterização físico-química e a forma para a reutilização deste material devem ser estudadas. O estudo térmico das fibras que recobrem o caroço, por exemplo, é um parâmetro muito importante a ser investigado, pois parte destas fibras está presente no processamento do suco e também no resíduo gerado pela agroindústria do açaí. E também porque para a utilização destas fibras em materiais compósitos poliméricos, que envolvem em geral, processos de moldagem a temperaturas acima de 150 °C é necessário uma avaliação estabilidade térmica das fibras. Neste capítulo relataremos os estudos realizados para a caracterização da fibra, que é parte do resíduo do açaí, e a sua aplicação em compósitos com borracha natural e com poliolefinas (polipropileno e polietileno) recicladas.

CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DO AÇAÍ

Os frutos para o estudo foram fornecidos pela Amazonfrut – Frutas da Amazônia Ltda. Para realização dos ensaios, os frutos foram lavados, e o pericarpo, a polpa e as fibras removidos manualmente. A caracterização morfológica das fibras do mesocarpo foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO). Para a caracterização por MEV, amostras das fibras foram imersas em uma solução de NaOH 1M a temperatura ambiente por 12 horas para limpeza da superfície. Após a preparação das amostras foi feita a deposição de ouro e o estudo foi realizado utilizando-se um microscópio de varredura da marca Zeiss modelo DSM 960, operando a 20 kV na modalidade SEI (elétrons secundários). A análise por microscopia óptica foi realizada usando um estereomicroscópio marca lambda, modelo LET 3.

Imagens representativas do fruto do açaí são apresentadas nas Figuras 1 e 2, onde podemos ver as fibras do mesocarpo localizadas entre a polpa e o caroço. Os frutos têm forma arredondada, com um diâmetro de 1 a 2cm e massa de 0,8 a 2,3g, o epicarpo (casca) é fino,

e o mesocarpo tem uma espessura de 1 a 2mm, a polpa representa de 5 a 15% do volume do fruto dependendo da variedade e da maturidade do fruto, e o caroço é envolto por um feixe de fibra (ROGEZ, 2000). Nas fotomicrografias do fruto obtidas por microscopia ótica, mostradas na Figura 1, observa-se em detalhe a forma compacta e coesa que as fibras recobrem o caroço. Observa-se também que em algumas regiões elas estão alinhadas de forma regular e em outras este alinhamento não é homogêneo. A partir das micrografias obtidas por MEV, Figura 2, pode-se observar que o epicarpo é delgado em relação à polpa e que as fibras recobrem o caroço de forma compacta e em algumas regiões alinhadas, sendo que o maior volume dos frutos é constituído pelo caroço.

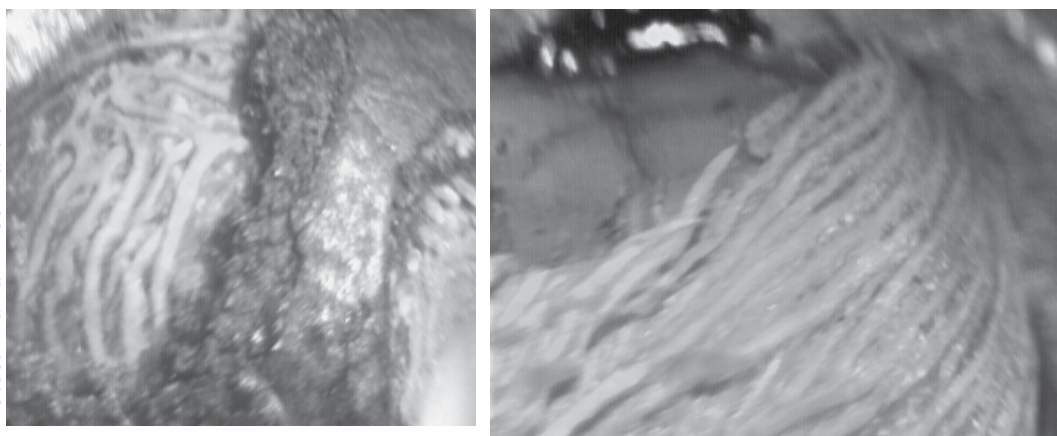


Figura 1. Fotomicrografias obtida por microscopia ótica do fruto do açai. Magnitude 4x.

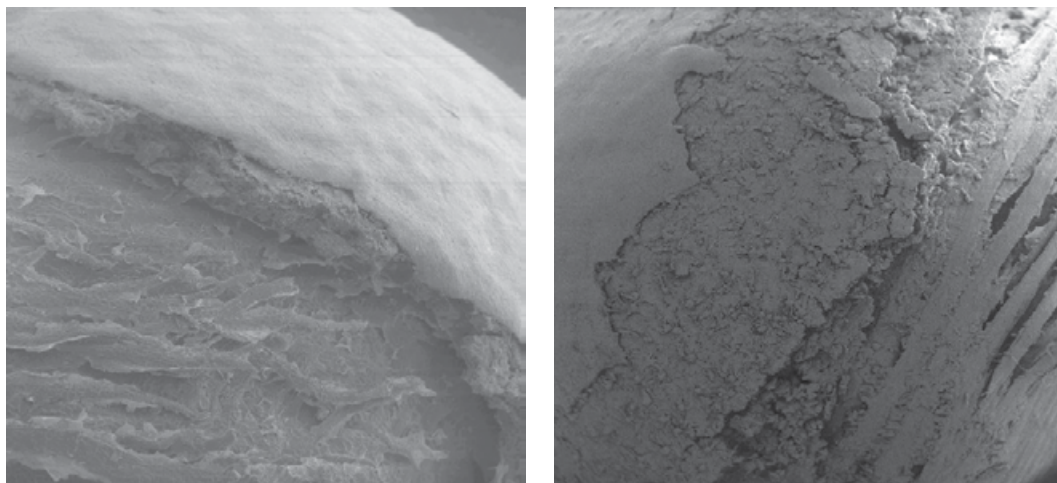


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV do fruto do açai.

As Figuras 3 e 4 apresentam imagens representativas das fibras que recobrem o caroço do açai. Após serem removidas as fibras do açai se apresentam na forma de penachos como mostrado na Figura 3. A micrografia obtida por MEV, Figura 4-A, mostra uma parte do feixe destas fibras após o tratamento com NaOH, observa-se que as fibras não possuem superfície homogênea ou lisa e são recoberta com células do parênquima, observa-se também que possuem forma irregular, não podendo ser classificadas como esféricas ou elípticas. Na Figura 4-B, que é uma ampliação de parte da fibra, vê-se em detalhe os orifícios denominados canais de pontuação presentes em toda extensão das fibras e as células do parênquima que recobrem a superfície.

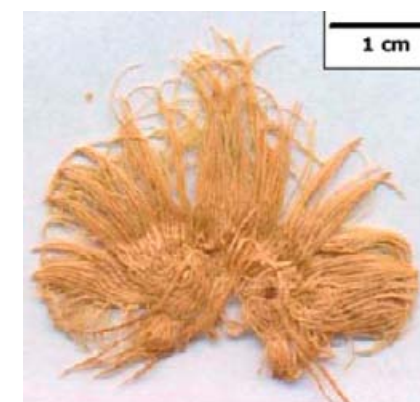


Figura 3. Imagem do feixe de fibras do açai.

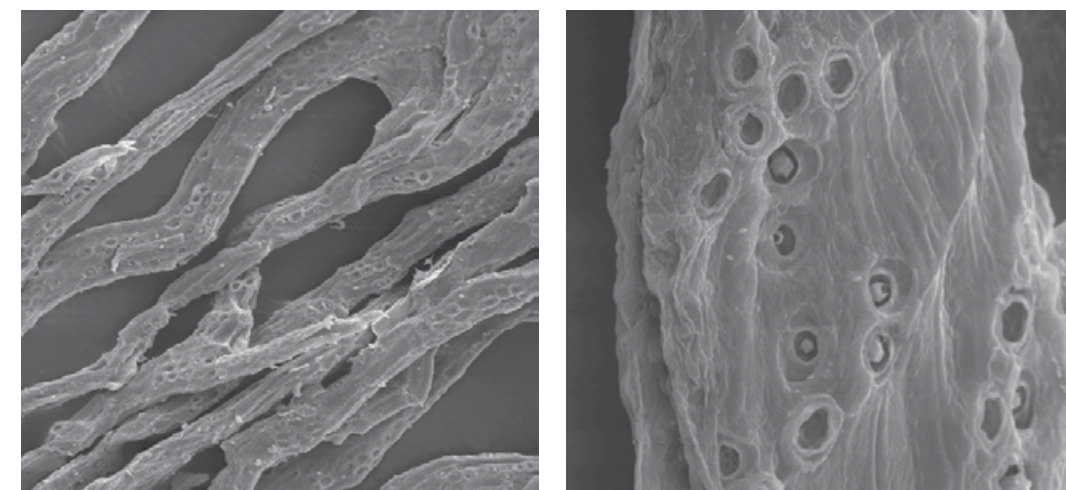


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV da fibra do mesocarpo do açai. Magnitude de 200x (A), 1000x (B).

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica das fibras foram realizados ensaios termogravimétricos (TG/DTG) usando o equipamento Q500 da TA Instruments. As condições dos ensaios foram: razão de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura entre a ambiente até 800 °C, atmosfera inerte com nitrogênio e atmosfera oxidativa usando ar sintético, e fluxo de 30 mL/min. A Figura 5 mostra os resultados do estudo por termogravimetria das fibras do açaí nas duas atmosferas. Em atmosfera de nitrogênio, observa-se que as fibras apresentaram três processos de perda de massa, primeiro uma pequena variação de massa de cerca de 5% até 100 °C devido à perda de umidade, em seguida ocorreu uma variação acentuada a partir de cerca de 230 °C, onde ocorre uma perda de massa de aproximadamente 65%, atribuída à decomposição da hemicelulose, e quebra de ligações da celulose, Figura 5-A. A temperatura na qual 50% de decomposição da massa ocorreu foi em cerca de 350 °C. A terceira variação de massa ocorreu a partir de aproximadamente 370 °C devido à decomposição final da celulose e da lignina, sendo o teor final de resíduos das fibras de cerca de 18%. A curva de DTG, Figura 5-B, mostrou um pico inicial em 50 °C correspondente à eliminação de água e que após este pico, observa-se que as fibras apresentaram uma degradação em três etapas: um primeiro pico em cerca de 280 °C relacionado a depolimerização da hemicelulose, um segundo pico em 345 °C atribuído à decomposição da celulose e lignina e um pequeno pico em aproximadamente 610 °C atribuído à degradação de resíduos. Em atmosfera termoxidativa com ar sintético, vê-se que ocorreu uma mudança no processo de degradação das fibras. Após a perda de massa inicial devido à perda de umidade, ocorreram quatro etapas na degradação, dois picos em cerca de 280 °C e 320 °C atribuídos à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. Um terceiro em aproximadamente 460 °C atribuído à degradação final do material, e um pequeno em cerca de 590 °C devido à degradação dos resíduos finais. Observa-se também que, como esperado, em atmosfera de ar, a estabilidade térmica das fibras e o teor de resíduos, cerca de 3%, são menores que em atmosfera inerte.

Os resultados de análise térmica mostraram que as fibras do açaí apresentam boa estabilidade térmica até cerca de 230 °C, com processo de degradação em três etapas, um comportamento semelhante ao das principais fibras naturais já utilizadas industrialmente como o sisal (CHAND et al., 1987), e o coco (VARMA et al., 1986), o que abre novas e promissoras perspectivas para sua utilização. Estes resultados sugerem que as fibras não só poderiam ser utilizadas industrialmente em áreas como a da indústria automobilística, e de materiais como estão sendo usadas as fibras de sisal e coco, mas também poderia ser utilizado todo o resíduo gerado pela agroindústria do açaí, fibra e caroço, para a produção de energia.

APLICAÇÕES EM MATERIAIS COMPÓSITOS

COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM FIBRAS DE AÇAÍ

A borracha da *Hevea brasiliensis* é um polímero de alta massa molar, essencialmente composta de poli (cis-1,4-isopreno), na qual as unidades repetitivas da molécula são arranjadas na configuração cabeça-cauda (SANTOS, 1999). A seringueira (*Hevea brasiliensis*), Figura 6-A, é uma árvore originária da região amazônica do Brasil, sendo a borracha natural o produto primário da coagulação do látex desta árvore. A heveicultura (cultura da seringueira) é uma atividade de grande importância socioeconômica e ambiental, pois a borracha proveniente do látex da seringueira é uma matéria-prima agrícola utilizada para a manufatura de uma grande quantidade de produtos e considerada estratégica ao lado de produtos como aço e petróleo (MORTON, 1981).

Características como elasticidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e à corrosão e fácil adesão a tecidos e ao aço tornam a borracha natural uma excelente matéria-prima para diversos setores da agroindústria: hospitalar/farmacêutico, brinquedos, vestuário, construção civil, maquinário agrícola e industrial e autopeças. Além disso, a forte demanda mundial relacionada com o atual nível de produção desta commodity garante a manutenção da valorização do preço da borracha natural nas diversas Bolsas de Mercadorias. Atualmente, Tailândia e Indonésia são os maiores produtores de borracha natural do mundo, respondendo por 27% e 29% da produção total mundial, respectivamente. O Brasil, que no início do século XX detinha o monopólio da produção mundial de borracha natural, hoje responde por apenas 1%, não conseguindo suprir as necessidades da indústria consumidora instalada no país (MARTINS et al., 2008b).

O látex de *Hevea* e a borracha natural são produtos distintos. O látex é um sistema polidisperso, no qual partículas de borracha estão suspensas em um meio aquoso (soro), enquanto que a borracha natural é um produto sólido, obtida após a coagulação do látex e secagem do coágulo, Figuras 6-B. Algumas horas depois de ser coletado, o látex sofre o processo chamado de coagulação natural ou espontânea. Durante a coagulação natural o pH é reduzido de 6 para 5. Este processo bioquímico, que ocorre rapidamente, envolve reações entre cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e proteínas, além da ação de enzimas e de micro-organismos que reagem com compostos “não-borracha”, diminuindo o seu poder

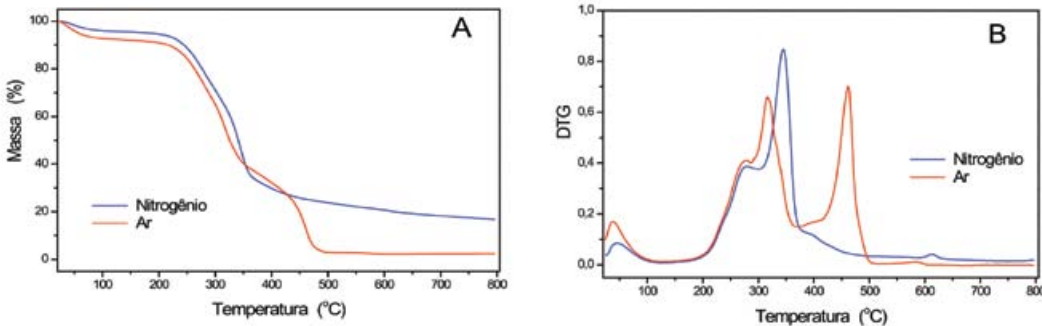


Figura 5. Curvas de TG/DTG das fibras do mesocarpo do açaí. Atmosfera de nitrogênio e ar sintético, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

de estabilização. Para transformar o látex e a borracha em matéria-prima de aplicação industrial é necessário seu beneficiamento. Modernamente, a borracha é consumida de duas formas: como borracha laminada (seca) e como borracha na forma coloidal em concentração elevada. Embora a maior aplicação da borracha seja na forma laminada, o látex concentrado é um material insubstituível, sendo utilizado em linhas de fabricação específicas como, por exemplo, na área médica em tubos, luvas e preservativos (ENG; TANAKA, 1993; FRANTA, 1989; WISNIEWSKI, 1983).

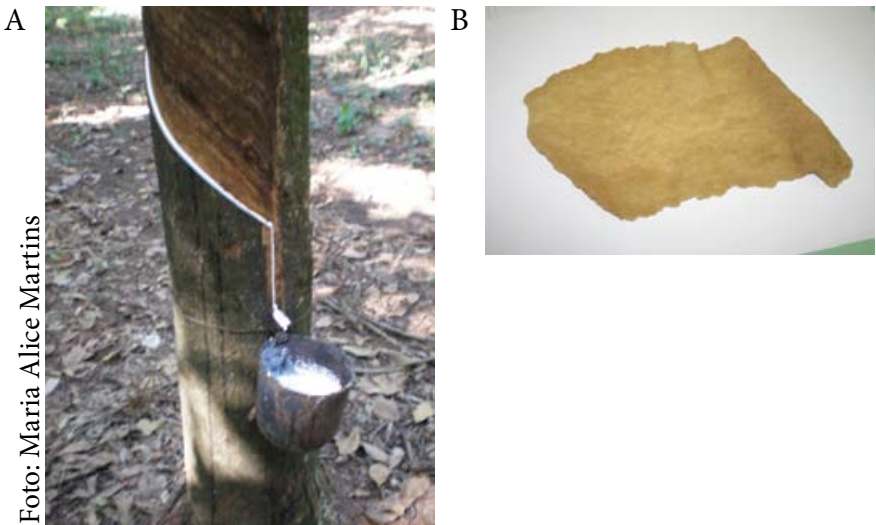


Figura 6. Seringueira (A), borracha natural laminada (B).

Um clone de seringueira é formado por um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz, e todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética, responsável por sua uniformidade (AROPE et al., 1983). O termo clone é empregado porque as variedades selecionadas são propagadas por enxertia, que é um dos métodos de clonagem de plantas, possibilitando a formação de plantações uniformes, com bom desenvolvimento, alta produtividade e outras características de interesse. Em geral, os clones recebem o nome da instituição de origem, sob forma de sigla, seguido após um espaço, de um número de série designado pelo melhorista responsável (BENESI, 1999). Para confecção dos compósitos com as fibras de açaí foram utilizadas borrachas de 4 diferentes clones, GT 1; PB 235; IAN 873; e RRIM 600(controle). Inicialmente foi realizada a avaliação da qualidade da borracha crua dos quatro clones, da mistura destes e de uma borracha comercial do tipo GEB-1 (borracha obtida a partir de coágulos diversos, Granulado-Escuro-Brasileiro) através dos ensaios padrões de acordo com a norma NBR 11597/1996 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os resultados são apresentados na Tabela 1. Segundo a norma ABNT, 1996 o limite máximo

de extrato acetônico para uma borracha natural padronizada deve ser de 3,5%, observamos que com exceção do clone PB 235, todas as outras amostras apresentaram resultados abaixo do valor máximo estabelecido, sendo a borracha comercial a que apresentou menor valor. O teor de cinzas ficou abaixo do máximo estabelecido pela norma (0,6%) em todas as amostras, e a borracha comercial apresentou resultado maior que as outras amostras, provavelmente devido à diferença no processamento realizado pela indústria para obtenção desta borracha em relação ao realizado no laboratório nas amostras de borracha dos quatros clones.

Tabela 1. Resultados dos ensaios padrões para a caracterização da borracha natural.

Amostra de borracha	PRI (%)	Extrato acetônico (%)	Teor de Cinzas (%)	Viscosidade Mooney	Nitrogênio (%)
Clone GT 1	61	2,44	0,134	82	0,44
Clone PB 235	70	4,04	0,158	86	0,42
Clone IAN 873	64	2,34	0,107	91	0,49
Clone RRIM 600	72	2,53	0,157	77	0,53
Mistura / 4 clones	52	2,86	0,133	83	0,46
Borracha comercial	58	1,94	0,383	96	0,23

PRI= Índice de retenção plástica

A processabilidade da borracha está relacionada com a medida de viscosidade Mooney, valores muito altos desta medida indicam aumento de etapas no processamento. Os resultados mostraram que o limite inferior e o superior de viscosidade foram obtidos pelo clone RRIM 600 e para a borracha comercial, respectivamente. Para a medida da porcentagem de nitrogênio, que é uma estimativa do teor de proteínas presentes na borracha, os valores obtidos ficaram dentro dos limites de qualidade estabelecidos pela norma (ABNT, 1996), entre 0,2 e 0,6% para todas as amostras, sendo que a amostra que apresentou menor valor foi a de borracha comercial. O clone GT 1 e a mistura/4clones apresentaram resultados semelhantes tanto para a medida de viscosidade Mooney quanto para a porcentagem de nitrogênio e teor de cinzas. A medida do índice de retenção de plasticidade (PRI) avalia a estabilidade da borracha natural, sob condições controladas, sob a ação do calor e/ou oxidação. Valores elevados de PRI indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento. Os resultados mostraram que a amostra que apresentou o PRI mais elevado foi a do clone RRIM 600, seguido pelo clone PB 235. O valor mínimo estabelecido pela norma brasileira (ABNT, 1996) para o PRI é de 60 para a borracha obtida a partir de látex e de 50 para borracha do tipo GEB-1. Os resultados

mostraram que os clones apresentaram valores superiores ao estabelecido pela norma, com exceção da mistura/4clones, indicando que o processamento realizado influenciou nas propriedades da mistura. A borracha comercial apresentou PRI acima do estipulado pela norma.

A etapa seguinte à caracterização da borracha crua foi a sua formulação e vulcanização para a confecção dos compósitos com as fibras do açaí. A formulação e a vulcanização com outros constituintes ou aditivos da borracha natural crua é que a torna aplicável para a maioria dos processos industriais, e ao resultado desta mistura é dado o nome de composto de borracha. Através da vulcanização consegue-se transformar as propriedades plásticas da borracha, eliminar sua sensibilidade ao calor e obter um corpo elástico capaz de retomar suas dimensões primitivas depois de uma deformação, mesmo em condições extremas de temperatura (COSTA et al., 2003; VISCONTE et al., 2001). A formulação da borracha foi feita de acordo com as composições mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição básica para formulação da borracha natural:

Componentes	Quantidade (phr)
Borracha natural	100
Ácido esteárico	3
Óxido de zinco	5
Óleo de processamento	5
Negro de fumo	10
Acelerador (M.B.T.S.*, T.M.T.D.**)	2
Antioxidante (Banox)	1
Enxofre	2,5

*Disulfeto de Mercaptobenzotiazol,** Dissulfeto de tetra metil tiuram

O resultado da avaliação da estabilidade térmica da borracha formulada é apresentado através das curvas de TG na Figura 7. Observa-se que, em todos os casos, o processo de decomposição da borracha ocorreu em uma única etapa e que não existe diferença significativa entre as amostras, indicando que há uniformidade térmica entre os clones. Observa-se ainda que a temperatura inicial de decomposição é próxima a 300 °C, sendo que até esta temperatura ocorreu uma perda de massa de cerca de 7% em relação à massa inicial. A decomposição da massa de 50% da massa inicial das amostras ocorreu em cerca 390 °C, e a 500 °C o resíduo é de aproximadamente 25 %.

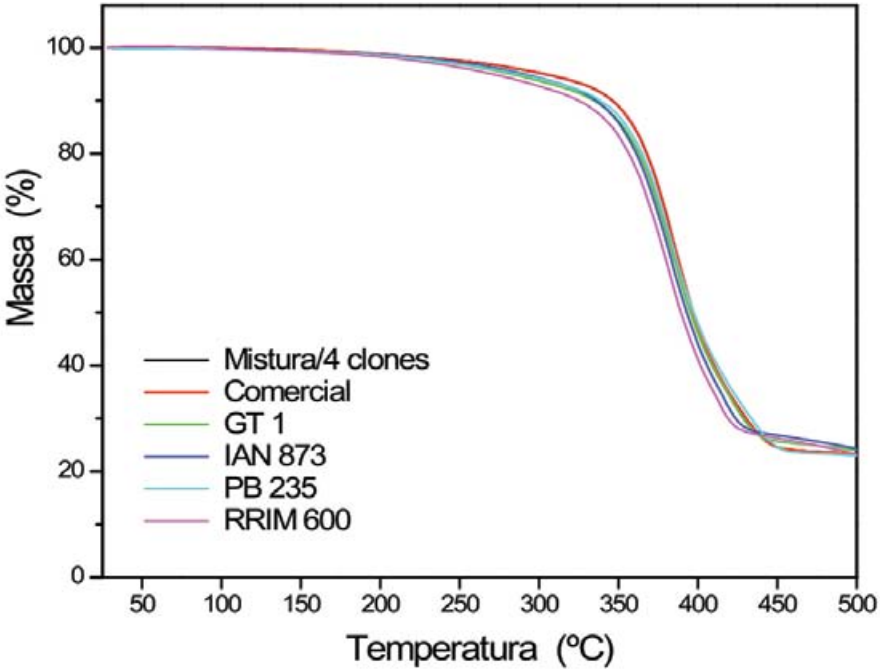


Figura 7. Curvas de TG para a borracha natural formulada (atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min).

A Tabela 3 mostra os resultados mecânicos de resistência à tração para o composto de borracha formulada usando distanciamento entre as garras de Lo = 25 mm. Estes ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Instron – modelo 5569, segundo a norma D 412-1992 da American Society for Testing and Materials (ASTM). Vemos que a borracha formulada que apresentou o melhor desempenho em relação à resistência à tensão e à elongação foi a obtida a partir do clone RRIM 600 e da borracha comercial. Com relação ao módulo, as variações observadas ficaram dentro do erro experimental.

Os ensaios de sorção de água por imersão, a temperatura ambiente, da borracha formulada foram realizados de acordo com a norma D 570-1995 da American Society for Testing and Materials (ASTM), o teor de líquido sorvido foi determinado pesando-se os corpos de prova antes e depois de imersos. Os resultados (Figura 8) mostraram que todas as amostras apresentaram o mesmo perfil para a curva de sorção de água e que não há diferenças significativas no teor de água sorvida entre a borracha comercial e as obtidas dos diferentes clones após a formulação, todas sorveram cerca de 1,5 % da sua massa inicial em 30 dias.

Tabela 3. Propriedades mecânicas para a borracha natural formulada (Lo = 25 mm).

Borracha Natural	Módulo (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)
RRIM 600	2,6 ± 0,4	22 ± 2	1223 ± 132
IAN 873	2,4 ± 0,1	16 ± 2	995 ± 77
GT 1	2,2 ± 0,4	14 ± 6	863 ± 252
PB 235	2,3 ± 0,1	17 ± 2	1095 ± 82
MISTURA	2,4 ± 0,1	18 ± 2	1067 ± 91
COMERCIAL	2,6 ± 0,1	20 ± 2	1147 ± 58

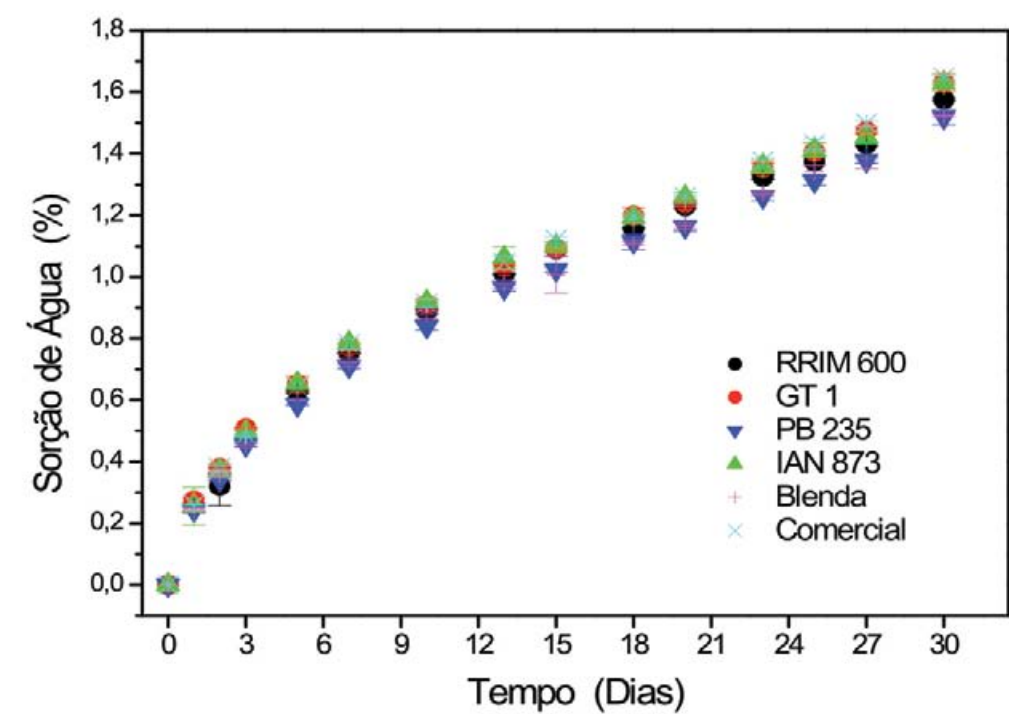


Figura 8. Sorção de água para os compostos dos clones de borracha natural, da mistura e da borracha comercial.

O processamento dos compósitos foi realizado em um moinho de dois rolos, da marca Parabor modelo EQ-ML, à temperatura de 70 °C, velocidade de rotação de 80 rpm e tempo de mistura de 15 minutos. Após 24 horas os corpos de prova foram moldados à temperatura de cerca de 145 °C, pressão de 4 MPa durante 5 minutos. Foram processados compósitos com 5 e 10% (phr) de teor de fibra de comprimento igual a 10 mm.

A Figura 9 mostra as curvas TG e DTG dos compostos da borracha formulada e dos compósitos com fibra de açaí em atmosfera inerte. As curvas de TG e DTG apresentaram comportamentos similares, sugerindo que o mecanismo de decomposição é o mesmo independente da presença das fibras. As curvas de DTG apresentam um único pico mostrando que a degradação ocorreu em um estágio entre aproximadamente 300 °C e 450 °C. As amostras apresentaram uma perda de massa de 85% devido a termo decomposição da borracha natural e das fibras de açaí. A temperatura onde ocorreu a taxa máxima de perda de massa, que corresponde ao pico da curva de DTG é em aproximadamente 375 °C para o composto e os compósitos com a borracha do clone GT 1 e em cerca de 385 °C para as demais amostras. Não foi observada nenhuma diferença significativa entre as amostras até a temperatura de 300 °C. Observa-se também que a etapa da degradação ocorre em velocidade semelhante para todas as amostras uma vez que a largura do pico é similar em todos os casos.

O índice de termo estabilidade mostrou que em 375 °C, cerca de 50% da massa inicial do composto e dos compósitos com a borracha do clone GT 1 já se degradou e isto ocorreu em cerca de 390 °C para as demais amostras, indicando que somente a borracha natural do clone IAN 873 apresentou termo estabilidade comparável a do clone RRIM 600. O teor de resíduos é de cerca de 15% para todas as amostras estudadas.

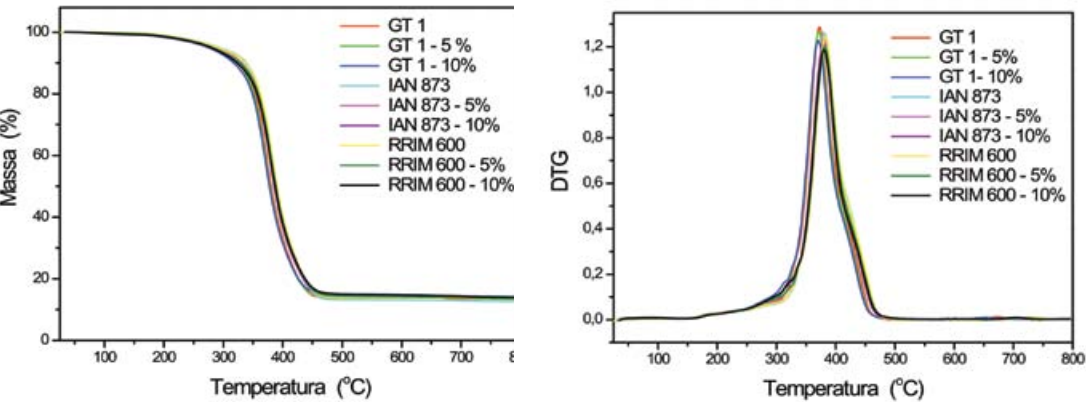


Figura 9. Curvas de TG/DTG para a borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural / fibras de açaí. Atmosfera inerte de nitrogênio.

Na Figura 10 são apresentadas curvas de TG/DTG, em atmosfera inerte, da fibra de açaí, do composto de borracha e dos compósitos com a borracha do clone GT 1. A fibra apresentou boa termo estabilidade até cerca de 230 °C e um processo de termo degradação em três estágios enquanto que composto e os compósitos se degradam em apenas um estágio. Embora o processo de termo degradação das fibras seja diferente do composto de borracha natural (borracha vulcanizada), a adição das fibras para a confecção dos compósitos não levou a decréscimo da termo-estabilidade do material compósito obtido, indicando a viabilidade de sua utilização. Devido ao desempenho das fibras naturais, diversos estudos estão sendo realizados para otimizar sua utilização em indústrias como a de materiais compósitos (MARTINS; MATTOSO, 2004; MISHRA et al., 2004) e nanocompósitos (BHATNAGAR; SAIN, 2005), automobilística (SALAZAR et al., 2011) e civil (RAMAKRISHNA; SUNDARARAJAN, 2005). Ma et al. (2005) estudaram a influência da adição de fibras naturais em materiais biodegradáveis à base de amido para aplicação na área de embalagens e observaram que a adição das fibras aumentou a estabilidade térmica, a resistência mecânica e reduziu a absorção de umidade dos materiais obtidos.

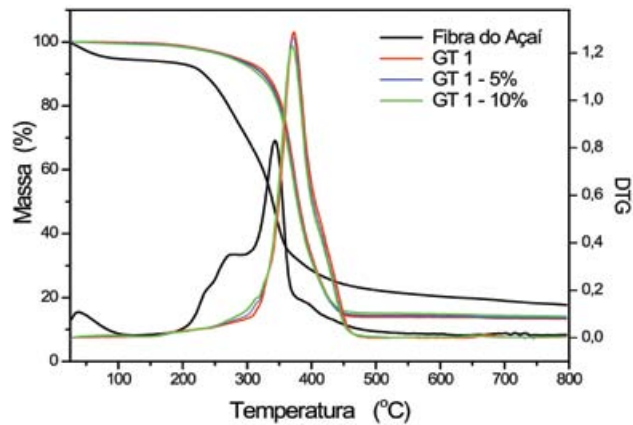


Figura 10. Curvas de TG/DTG da fibra de açaí, borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural do clone GT 1 / fibras de açaí. Atmosfera inerte de nitrogênio.

Para a atmosfera oxidativa, as curvas TG e DTG dos compostos e dos compósitos são mostradas na Figura 11. Os resultados mostraram que a termodegradação em atmosfera de ar sintético ocorre em três passos consecutivos. A primeira etapa começa em cerca de 300 °C e está concluída em cerca de 400 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 73% que pode ser atribuída a termodegradação tanto da borracha natural quanto da fibra de açaí, sendo esta a principal etapa da degradação. Observou-se também que a principal etapa da degradação ocorre em velocidade semelhante para todas as amostras uma vez que a largura dos picos é similar em todos os casos. A segunda etapa começa em cerca de 400 °C até 535 °C, com uma perda de massa de cerca de 12%. Na terceira etapa a perda de massa é de cerca de 8%, sendo que ela começa em 535 °C até 635 °C. O teor de resíduo é de cerca de 4%, inferior ao observada

em atmosfera inerte. Os resultados mostraram também que a temperatura na qual 50% da decomposição ocorre é em cerca de 380 °C para as amostras do clone GT 1 e para as demais amostras, indicando que em atmosfera oxidativa a estabilidade deste clone é comparável a do controle, o clone RRIM 600. A atmosfera usada influenciou no processo de termo degradação das amostras que mudou de um para três estágios.

Para os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado um instrumento marca TA modelo Q100. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e o intervalo de temperatura de -90 °C a 100 °C. A Figura 12 apresenta as curvas de DSC, observou-se que não correu variação na temperatura de transição vítrea com a adição das fibras, pois os compósitos apresentam temperaturas similares à dos compostos e nem devido à variação do clone. As amostras mostraram variação na linha base em cerca de -59 °C para todas as amostras que é atribuída à temperatura de transição vítrea, sugerindo que não ocorreu diferença significativa na flexibilidade das cadeias dos materiais com a adição das fibras de açaí nos teores de 5% e 10%.

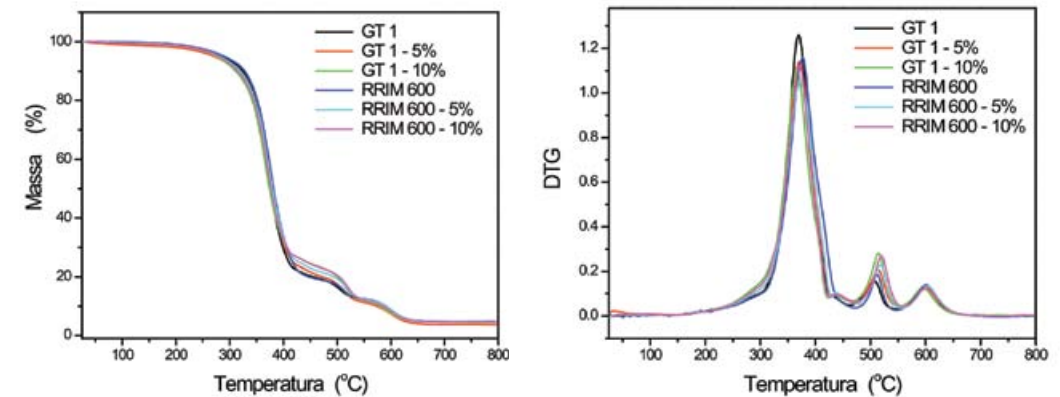


Figura 11. Curvas de TG/DTG para a borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural / fibras de açaí. Atmosfera oxidativa de ar sintético.

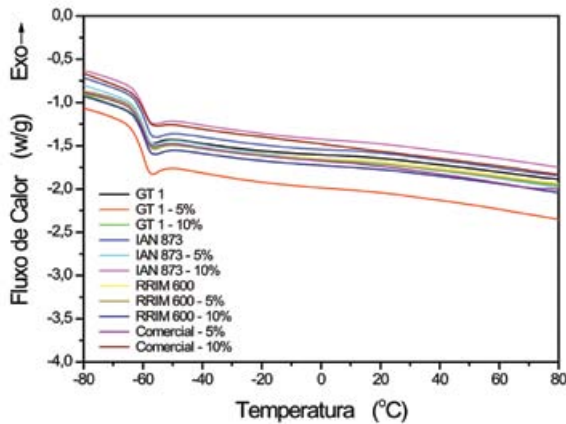


Figura 12. Curvas de DSC para a borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural / fibras de açaí.

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração são mostrados na Tabela 4 para os compostos e os compósitos com 5% e 10% de fibra. Os compósitos com 5% de fibras foram os que apresentaram maior desempenho indicando que este é o teor mais adequado, sendo que os compósitos com o clone RRIM 600 foram os que apresentaram o melhor desempenho em relação ao módulo. Observa-se um decréscimo de desempenho da resistência à tração com o aumento do teor de fibra, provavelmente devido a uma baixa adesão entre as fibras e a matriz, o que leva a ocorrência de micro defeitos na interface e a uma transferência não uniforme de tensão no material. A baixa adesão pode ser atribuída a uma distribuição não homogênea das fibras na matriz com a formação de interfaces fibra/fibra (THWE; LIAO, 2003).

Pode-se observar também que para a resistência à tração não houve diferença significativa entre as amostras dos clones GT 1 e IAN 873, entretanto para o clone RRIM 600 os compostos apresentaram desempenho cerca de 40% superior ao dos compósitos com 5 % de fibra. Para a elongação, nem o clone nem a adição das fibras influenciaram esta propriedade, indicando que não ocorreu aumento na rigidez do material. Este resultado concorda com os resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea. Os compósitos de borracha natural com as fibras de açaí mostraram desempenho comparável aos de compósitos com outras fibras naturais, o que é um resultado promissor para o uso destas fibras que são o resíduo do processo industrial do fruto do açaí (VARGHESE et al., 1994; MURTY; DE, 1982).

Tabela 4. Ensaios mecânicos para a borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural / fibras de açaí (5% e 10%).

Amostras	Módulo (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)
GT 1	2,2 ± 0,4	14 ± 6	522 ± 76
GT 1 / 5%	4,5 ± 0,7	13 ± 3	425 ± 47
GT 1 / 10%	3,4 ± 0,4	10 ± 2	400 ± 49
IAN 873	2,4 ± 0,1	16 ± 2	495 ± 15
IAN 873 / 5 %	5,2 ± 0,1	15 ± 1	476 ± 6
IAN 873 / 10%	4,3 ± 0,1	13 ± 1	471 ± 10
RRIM 600	2,6 ± 0,4	22 ± 2	500 ± 73
RRIM 600 / 5%	5,7 ± 0,4	16 ± 2	494 ± 19
RRIM 600 / 10%	3,9 ± 0,6	12 ± 2	448 ± 28

A penetração e a difusão da água em materiais compósitos ocorrem principalmente através de dois mecanismos: as moléculas de água difundem na matriz e alcançam as fibras ou entram nos compósitos através do mecanismo de capilaridade, ao longo da interface fibra/matriz, seguido pela difusão a partir da interface para a matriz e fibras. A taxa de difusão de água depende parâmetros como a temperatura e a tensão aplicada e homogeneidade do material. A adesão fibra-matriz é um fator importante para a determinação do comportamento de sorção do compósito (THWE; LIAO, 2003; SCREEKALA et al., 2002). A Figura 13 apresenta as curvas de sorção de água dos compostos (borracha formulada) e dos compósitos com 5% e 10% de fibras de açaí. Os resultados mostraram que o perfil das curvas de sorção de água é o mesmo para a borracha formulada e para os compósitos. Observamos também que, como esperado, a adição de fibras levou a um aumento no teor de sorção de água, uma vez que as fibras são hidrofílicas e porosas. O valor de sorção de água dos compósitos é maior que a dos compostos e aumenta com o aumento de teor de fibra na matriz. Comparando a porcentagem de sorção de água dos compostos e dos compósitos, observou-se que no sétimo dia a sorção é cerca de três vezes maior que no primeiro dia para todas as amostras e que as amostras não atingiram o equilíbrio após sete dias de imersão. Isto pode ser devido ao lento processo de relaxação que ocorre após o rápido processo de difusão inicial (GEETHAMMA, THOMAS, 2005). Para um mesmo teor de fibras, não se observa diferença significativa entre a microestrutura do material obtido a partir dos diferentes clones, sendo que o efeito de adição das fibras na sorção de água é o mesmo para todos. Resultados semelhantes foram obtidos por Geethamma e Thomas (2005) para compósitos de borracha natural com fibras de coco, indicando que também para esta propriedade, o desempenho das fibras de açaí é comparável com os de fibras naturais utilizadas e que estas fibras podem ser usadas em materiais compósitos.

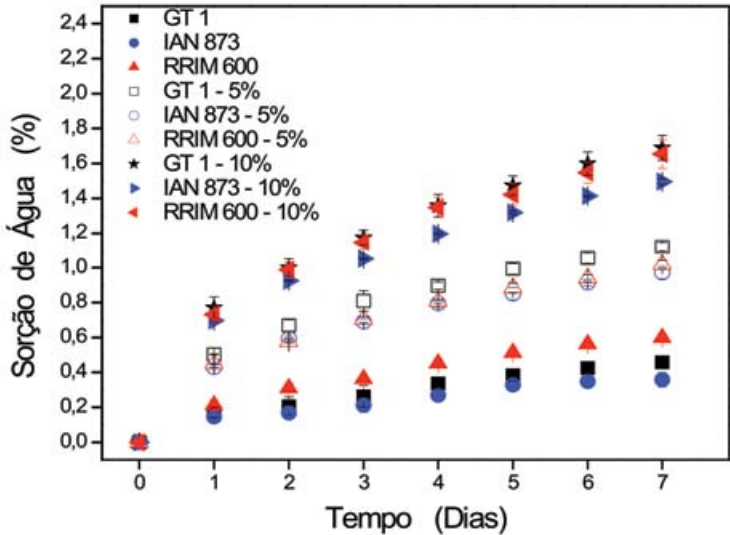


Figura 13. Curvas de sorção de água (% m/m) para a borracha natural formulada e para os compósitos de borracha natural / fibras de açaí.

COMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS RECICLADAS COM FIBRAS DE AÇAÍ

Os resíduos sólidos urbanos, industriais e agrícolas vem aumentando de forma alarmante no mundo todo. Uma das possibilidades de gerenciamento destes resíduos é a produção de novos materiais a partir dos resíduos, como, por exemplo, compósitos de plásticos reciclados com resíduos de fibras vegetais. Com isso, podem-se obter produtos com valor agregado, propriedades mecânicas adequadas ao seu uso e que também colaborarão do ponto de vista ambiental (ARBELAIZ et al., 2005; ADHIKARY et al., 2008; ASHORI; NOURBAKHS, 2009; CASTRO et al., 2010; CUI et al., 2011).

Dentre os materiais plásticos, tem-se a classe das poliolefinas, das quais fazem parte os polietilenos (PE) e polipropileno (PP). Estes são plásticos de uso geral (“commodities”), utilizados em embalagens, utensílios domésticos, fios, fibras e peças automobilísticas. A quantidade de plásticos descartada nos resíduos sólidos urbanos no Brasil é em torno de 18% em massa (CEMPRE, 2011). Deste total de plásticos, os polietilenos de alta densidade (HDPE) e de baixa densidade (LDPE) correspondem a 36%, enquanto que o polipropileno corresponde a 11%, o poli(tereftalato de etileno) (PET) a 20%, o PVC a 13% e outros tipos de materiais plásticos a 20% (CEMPRE, 2011). Portanto, as poliolefinas são 47% dos plásticos descartados.

Na etapa de coleta de reciclados plásticos, ocorrem misturas entre eles, sendo que a contaminação de PP com HDPE não é facilmente removida durante o processo de separação por densidade, pois ambos os polímeros têm densidade específica muito próxima. A incompatibilidade entre HDPE e PP é agravada pelo fato de que as tampas de PP moldadas por injeção possuem uma viscosidade bem diferente dos HDPE utilizados em garrafas moldadas por sopro (SCHEIRS, 1998; ADHIKARY et al., 2008).

Na literatura, observam-se trabalhos com visões distintas relatando os efeitos da contaminação de PP na reciclagem de HDPE, quando se compara Scheirs (1998) e Harris (1991). Devido ao fato do PP fundir a temperaturas em torno de 40°C acima do PE utilizado em garrafa de leite, ocorre a não dispersão eficiente de PP na matriz do reciclado de PE. A contaminação de PP em baixos níveis, pode reduzir as propriedades mecânicas de HDPE reciclado, de acordo com Harris (1991). Há o indício de que contaminação de PP pode causar problemas em linhas de solda de peças moldadas de HDPE. Isto é, por causa do PP que é imiscível com HDPE, ocorre a segregação na frente do fluxo do fundido durante a etapa de moldagem, localizando-se preferencialmente na região da linha de solda (SCHEIRS, 1998). Porém, também foi verificado que uma quantidade de PP maior que 10% apresenta pouco efeito na resistência à tração e ao impacto de HDPE pós-consumo, não alterando estas propriedades, segundo Scheirs (1998). Estas duas poliolefinas são muito semelhantes visualmente e frequentemente ocorre a mistura desses materiais nos processos de coleta e separação de reciclados. Esses materiais somente podem ser identificados separadamente utilizando-se métodos sofisticados de caracterização como a espectrofotometria na região do infravermelho (SCHEIRS, 1998; CAMACHO; KARLSSON, 2001; ADHIKARY et al., 2008).

As blendas de PP reciclado e HDPE reciclado há tempos estão sendo testadas pela indústria. As principais aplicações de blendas de PP reciclado são o uso em peças automobilísticas tais como, pára-choque de PP, peças de ar condicionado, ventoinhas, válvulas de fluxo de ar, visores, painel de instrumentos, fixadores, etc, (SCHEIRS, 1998).

Compósitos de plásticos com fibras vegetais vem sendo estudados sistematicamente e

aplicados em vários países. Para promover o uso de fibras naturais, tais como madeira, sisal, juta, piaçava, em aplicações na área de engenharia uma série de fatores precisam ser pesquisados e desenvolvidos. Estes incluem: (1) a fraca interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas; (2) a suscetibilidade das fibras naturais à degradação termo-oxidativa durante o processamento dos compósitos; (3) a resposta mecânica destes compósitos e (4) a absorção de água por estes materiais (ARBELAIZ et al., 2005; CHAND; DWIVEDI, 2006; LUNDQUIST et al., 2003; CHOW et al., 2007; ADHIKARY et al., 2008; ASHORI; NOURBAKHS, 2009; CASTRO et al., 2010; CUI et al., 2011).

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palma da região norte do Brasil. A agroindústria do açaí é uma das cadeias produtivas importantes para o estado do Pará. Estima-se hoje que somente na cidade de Belém são comercializados de 100.000 a 120.000 toneladas de frutos de açaí por ano, e que sua indústria de processamento gera um excedente de cerca de 300 toneladas por dia de lixo orgânico constituído principalmente de caroços (ROGEZ, 2000; PESSOA et al., 2010), descartados em aterros sanitários e cursos d'água. Estudos na área de compósitos de polímeros termoplásticos vem sendo realizados. No Brasil, compósitos com fibras de açaí vem sendo estudados no intuito de se propor soluções a este problema ambiental (MARTINS et al., 2008a; CASTRO et al., 2010).

Apresenta-se a seguir, para a área de reaproveitamento de resíduos sólidos urbanos e de resíduos da agroindústria do açaí, um estudo prospectivo com objetivo de caracterização de compósitos entre blendas de poliolefinas recicladas, (PP/PE)rec, com fibras de açaí, obtidas do descarte do processamento do açaí. As poliolefinas recicladas e as composições de compósitos com as fibras de açaí, com e sem o agente de compatibilização polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MAH) foram caracterizadas por meio de análises térmicas, propriedades mecânicas e morfológicas.

Nos experimentos realizados para avaliar compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açaí foram utilizadas neste estudo poliolefinas recicladas – (PP/PE)rec gentilmente doada pela empresa Reciplast, com índice de fluidez de 1,0g/10min (230°C/2,16Kg). Para atuar como agente de compatibilização entre as fibras de açaí e as poliolefinas recicladas, foi utilizado polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MAH) (Orevac®), fornecido pela empresa Arkema. Os grânulos de (PP/PE)rec e do PP-MAH foram pulverizados em um moinho criogênico para a obtenção do material em pó. As fibras de açaí, os pós do (PP/PE)rec e do PP-MAH foram secos durante 15 horas a 80°C em estufa a vácuo. As fibras de açaí (Açaí) foram adquiridas da empresa Amazon Frut e apresentaram-se na forma de penachos, as quais foram trituradas em moinho de faca para a redução do tamanho e a homogeneização da amostra.

Para estudar o comportamento de perda de massa com a temperatura dos materiais estudados, utilizou-se a termogravimetria, observando-se quantidade de voláteis presentes nas fibras e temperaturas máximas para se processar os materiais. As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento da marca TA Instruments modelo TGA Q500, à razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de amostra em torno de 10mg, porta amostra de platina, da temperatura ambiente a 600°C, vazão de ar sintético no forno de 60 ml min⁻¹ e 40 ml min⁻¹ de nitrogênio na balança.

A partir dos resultados de termogravimetria da mistura de poliolefinas (PP/PE)rec, apresentados na Figura 14, pode se observar que, em ar sintético, a temperatura de início de degradação foi de 228,2°C enquanto que para as fibras de açaí foi de 225,0°C.

Essa informação é importante para o processamento dos materiais e obtenção dos compósitos, pois se deve processá-los nas etapas de extrusão e injeção abaixo destas temperaturas de início de degradação. Neste trabalho foi utilizada a temperatura máxima de processamento de 200°C para o processamento dos compósitos, acima da temperatura fusão das poliolefinas (Figura 15) e abaixo das temperaturas de degradação dos materiais. As fibras de açaí, em atmosfera de nitrogênio, apresentaram temperatura de início de degradação em torno de 230°C, de acordo com Pessoa et al. (2010). As fibras de açaí devem ser previamente secas sempre, pois foi observada uma quantidade de voláteis (água, óleos, etc.) em torno de 9,3%, entre temperatura ambiente e 175°C. A quantidade de resíduos das fibras de açaí em 550°C foi de 4,8%, enquanto para o (PP/PE) rec foi de 1,6%.

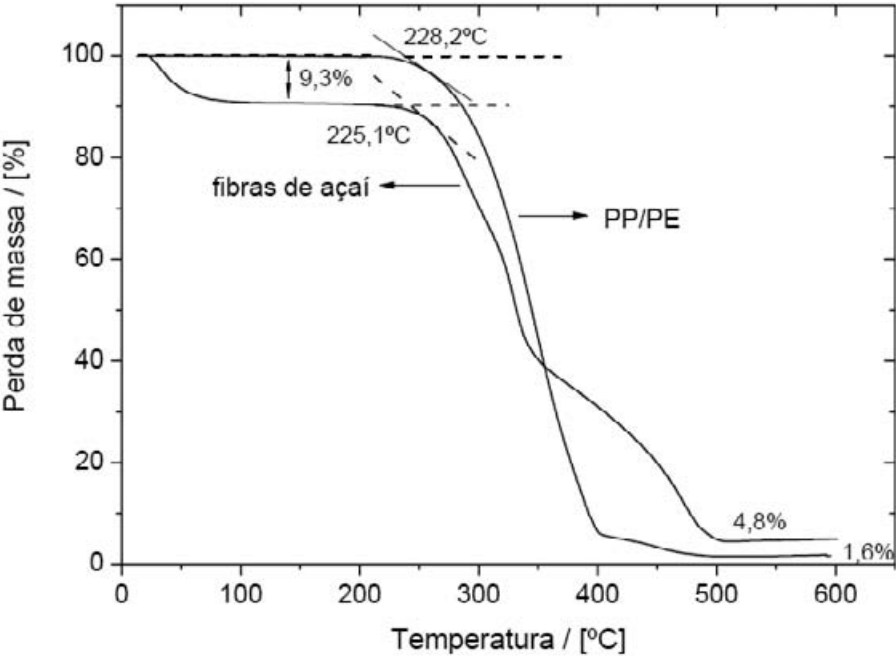


Figura 14. Curvas TG das fibras de açaí e da mistura de poliolefinas recicladas (PP/PE)rec, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de amostra em torno de 10mg, porta amostra de platina, e vazão de ar sintético no forno.

Definidas as temperaturas em que eventos térmicos ocorreram para os materiais, formularam-se os compósitos nas proporções apresentadas na Tabela 5. Essas formulações processadas em uma extrusora de dupla rosca corrotacional (d = 19 mm and L/D = 25) da B&P Process Equipment and Systems model MP19-TC, usando um perfil de temperatura

de 180°C na zona de alimentação, 190°C na zona seguinte e 200°C nas zonas subseqüentes. As amostras foram moldadas em uma injetora da marca Arburg Allrounder modelo 270V usando os mesmos perfis de temperatura usados durante a etapa de mistura por extrusão e com uma temperatura de molde de 40°C. Com estes parâmetros de temperatura procurou-se evitar degradações durante o processamento.

Tabela 5. Formulações dos compósitos preparados.

	Materiais	% em massa
1	Poliolefinas Recicladas – (PP/PE) _{rec}	100
2	(PP/PE) _{rec} / Açaí	90/10
3	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH	85/10/5
4	(PP/PE) _{rec} / Açaí	80/20
5	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH	75/20/5

Para estudar a influência das fibras de açaí nas características de fusão do polipropileno e poletileno reciclados nos compósitos utilizou-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments modelo DSC Q100, à razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de amostra em torno de 3 a 4mg, porta-amostra de alumínio com tampa, na faixa de temperatura -80 a 200°C e vazão de nitrogênio de 50 ml min⁻¹.

Com o resultado da caracterização por DSC, apresentada na Figura 15, pode-se observar que ocorrem duas transições térmicas referentes à temperatura de fusão de dois tipos de polímeros diferentes na amostra de poliolefinas recicladas. As poliolefinas recicladas (PP/PE)rec apresentaram uma primeira faixa de fusão, entre 102 e 132°C, com pico de fusão em 125,9°C, correspondente a misturas de polietileno de baixa densidade e de polietileno de alta densidade. Também se observou uma segunda faixa de fusão entre 132 e 169°C, com pico de fusão em 161°C, correspondente ao polipropileno (PP). Foi realizada uma estimativa do porcentual de polipropileno na mistura PP/PE a partir da equação (1), proposta por Camacho e Karlsson (2001), na qual os autores apresentam uma correlação entre o ΔH de fusão do PP e a porcentagem em massa de PP (X_{pp}) em blendas PP/PE.

$$\Delta H \text{ de fusão do PP} = 0,6892 \cdot X_{pp} \tag{1}$$

A partir da análise da curva DSC, obteve-se, neste trabalho, o valor de ΔH de fusão do PP igual a 53,79 J g⁻¹, e utilizando-se a equação 1, estimou-se um valor de fração mássica de PP (X_{pp}) em torno de 78%. Considerando a mistura de reciclados contendo somente PE e PP, a fração mássica de polietilenos (X_{pe}) é igual a 22%. Os valores de fração mássica dos polímeros desta estimativa foram utilizados nos cálculos de entalpia de fusão dos componentes PE e PP nos compósitos.

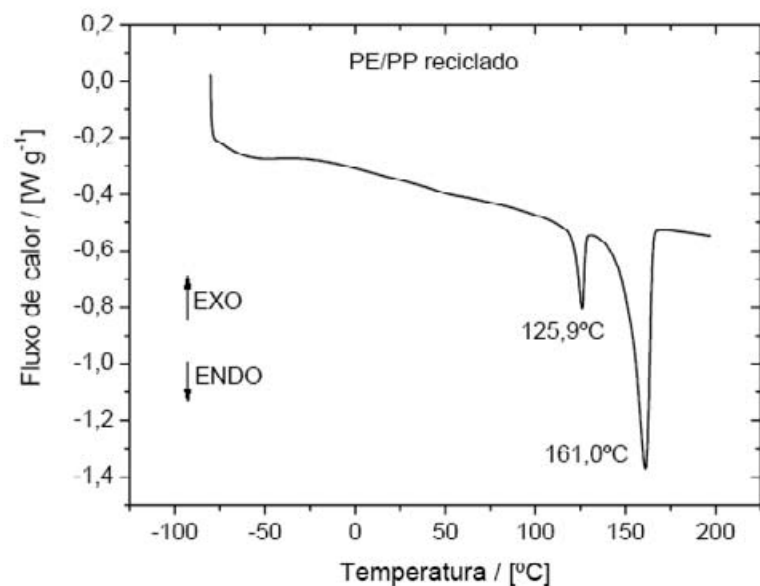


Figura 15. Curva DSC da mistura de poliolefinas recicladas PP/PE, à razão de aquecimento de 10°C min, massa de amostra de 3,4mg, porta amostra de alumínio com tampa, na faixa de temperatura -80 e 200°C e vazão de nitrogênio de 50 ml min⁻¹.

A partir dos resultados da Tabela 6 observou-se que a adição de fibras de açaí na mistura de poliolefinas, na ausência de compatibilizante, pequenas variações na temperatura de fusão do polietileno (T_m PE), é a uma diminuição da entalpia de fusão do componente polietileno nos compósitos. Esta diminuição pode ser interpretada como uma inibição da cristalização do polietileno em relação à blenda (PP/PE)rec. A adição de 5% de PP-MAH também não alterou a T_m PE significativamente, e levou a uma redução no ΔH_m PE, comparando-se ao polietileno na blenda. Comparando-se as composições com adição de 20% de fibras de açaí, observou-se uma redução de ΔH_m PE, de 35,6 J g⁻¹ na blenda para 26,7 J g⁻¹ no compósito sem compatibilizante, ocorrendo um aumento para 33,7 J g⁻¹ no compósito com compatibilizante.

Tabela 6 - Resultados referentes ao componente polietileno da blenda (PP/PE)rec do compósitos reciclados.

	Materiais	$T_{m\ PE}$ (°C)	$\Delta H_{m\ PE}$ (J g _{PE} ⁻¹)
1	Poliolefinas Recicladas – (PP/PE) _{rec} (100)	125,9	35,6
2	(PP/PE) _{rec} / Açaí (90/10)	126,0	32,0
3	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (85/10/5)	125,9	32,3
4	(PP/PE) _{rec} / Açaí (80/20)	126,3	26,7
5	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (75/20/5)	125,8	33,7

Na Tabela 7, ao se analisar a temperatura de fusão do polipropileno, pode-se observar efeito semelhante ao ocorrido com o polietileno, em que houve pequenas variações de T_m PP com o aumento da porcentagem de fibras na ausência e na presença de PP-MAH. A entalpia de fusão do PP (ΔH_m PP) nos compósitos apresentou uma diminuição com o aumento da adição de fibras, mostrando um efeito inibidor na cristalização do polipropileno. Porém, com a adição de PP-MAH, a redução não foi tão acentuada de maneira similar ao componente polietileno.

Tabela 7. Resultados referentes ao componente Polipropileno blenda (PP/PE)rec do compósitos reciclados.

	Materiais	$T_{m\ PP}$ (°C)	$\Delta H_{m\ PP}$ (J g _{PP} ⁻¹)
1	Poliolefinas Recicladas – (PP/PE) _{rec} (100)	161,0	69,0
2	(PP/PE) _{rec} / Açaí (90/10)	161,1	66,2
3	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (85/10/5)	161,0	62,9
4	(PP/PE) _{rec} / Açaí (80/20)	161,7	58,4
5	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (75/20/5)	161,2	66,2

Para avaliar a resistência mecânica à tração dos materiais, foram realizados ensaios mecânicos à tração segundo a norma D638-01 da American Society for Testing and Materials. (ASTM) em uma máquina universal de ensaios da marca Instron modelo 5569, a aquisição e o tratamento dos dados foram realizados utilizando-se o Software Merlin II, a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹, utilizando um extensômetro de 25 mm com remoção a 1% de deformação. Os resultados de ensaios mecânicos são apresentados na Tabela 8 e mostram que com a adição da fibra de açaí, assim como do agente de compatibilização PP-MAH, não ocorreu variação na propriedade de resistência máxima do compósito.

Tabela 8. Resultados de propriedades mecânicas dos compósitos.

	Materiais	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	Poliolefinas Recicladas – (PP/PE) _{rec} (100)	24,0 ± 0,3	9,7 ± 0,2 ^{*1}	1,1 ± 0,1
2	(PP/PE) _{rec} / Açaí (90/10)	23,8 ± 0,8	6,4 ± 0,3 ^{*2}	1,4 ± 0,1
3	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (85/10/5)	23,5 ± 0,6	7,3 ± 0,6 ^{*2}	1,3 ± 0,0
4	(PP/PE) _{rec} / Açaí (80/20)	23,2 ± 0,9	4,2 ± 0,1 ^{*2}	1,6 ± 0,1
5	(PP/PE) _{rec} / Açaí / PP-MAH (75/20/5)	24,4 ± 1,5	5,4 ± 0,3 ^{*2}	1,4 ± 0,1

*1 – A blenda (PP/PE)rec pura apresenta a deformação de ruptura no limite do travessão da máquina universal de tração com valor em torno de 395%.

*2 – O valor de deformação na resistência máxima está sendo utilizado devido ao efeito visual de mudança crítica na aparência dos compósitos.

A blenda (PP/PE)_{rec} apresenta uma deformação de mais de 395% que é um valor limite em função do limite de altura do travessão da máquina de ensaio. Os resultados de deformação máxima são apresentados na Tabela 8 e são referentes aos valores obtidos na tensão máxima do material, pois nesta tensão os compósitos apresentaram mudanças nas propriedades visuais e mecânicas. Verificou-se que a deformação máxima reduziu-se em função do aumento da concentração de fibra de açaí e essa deformação é aumentada com a adição do compatibilizante interfacial PP-MAH.

O aumento da deformação máxima com adição do PP-MAH nos compósitos é um indício da eficiência da compatibilização da fibra de açaí com a blenda (PP/PE)_{rec}. Observou-se que a adição das fibras de açaí levou a um aumento do módulo de elasticidade para todos os compósitos, ao se comparar com a blenda. Pode-se também constatar que nos compósitos, com o aumento da concentração de fibra de açaí, ocorreu um aumento do módulo de elasticidade e uma ligeira redução deste módulo com a adição do PP-MAH.

CONCLUSÕES

As fibras de açaí apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 230 °C e um processo de degradação em três estágios enquanto que o composto de borracha e os compósitos se degradam em apenas um estágio. Embora o processo de termo degradação das fibras seja diferente do composto de borracha natural (borracha vulcanizada), a adição das fibras para a confecção dos compósitos não levou a decréscimo da termo-estabilidade do material compósito obtido, indicando a viabilidade de sua utilização. Os compósitos de borracha natural com as fibras de açaí mostraram desempenho mecânico comparável aos de compósitos com outras fibras naturais, o que é um resultado promissor para o uso destas fibras que são o resíduo do processo industrial do fruto do açaí. A adição de fibras de açaí nas quantidades de 10 e 20% em poliolefinas recicladas levou à obtenção de compósitos com a manutenção do nível de propriedades mecânicas e termomecânicas da blenda de poliolefinas recicladas, com indício de um melhor desempenho do compósito com a adição de 20% de fibras de açaí sem a adição de agente compatibilizante. A obtenção de novos materiais na forma de compósitos poliméricos com fibras vegetais de açaí, que atualmente são descartados em grandes quantidades, é possível, vantajosa e promissora, apresentando impacto positivo sobre o meio ambiente.

Referências

- ALEXANDRE, D.; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D. Conservação do açaí pela tecnologia de obstáculos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 114-119, 2004.
- ADHIKARY, K. B.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v.142, p. 190–198, 2008.
- ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; LEBRUN, L.; DUFRESNE, A. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber. **Macromolecules**, Easton, v. 38, p. 3783-3792, 2005.
- ARBELAIZ, A.; FERNANDEZ, B.; RAMOS, J. A.; RETEGI, A.; LLANO-PONTE, R.; MONDRAGON I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. **Composites Science and Technology**, v.65, p.1582–1592, 2005.
- AROPE, A. B.; NOR, A. B. M.; HUA, T. P. **Rubber Owner's Manual**. Kuala Lumpur: Rubber Res. Inst., 1983.
- ASHORI, A.; NOURBAKHSI, A. Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials. **Waste Management**, Oxford, v. 29, p. 1291–1295, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11597**. Rio de Janeiro, 1996.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 412-92**: Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers – Tension. West Conshohocken, 1992.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 570-95**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. West Conshohocken, 1995.
- BENESI, J. F. C. Borracha Natural. In: CICLO DE PALESTRAS SOBRE A HEVEICULTURA PAULISTA, 1999, Barretos. **Anais...** [S. l.: s. n.], 1999. p. 92.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

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

CALBO, M. E. R.; MORAES, J. A. P. V.; Efeitos da deficiência de água em plantas de *Euterpe oleracea* (açaí). **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 225-230, 2000.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

CAMACHO, W.; KARLSSON, S. NIR, DSC, and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained From Recycled Mixed Plastic Waste. (near infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy). **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 41, p. 1626-, 2001.

CARNEIRO, F. R. B. D. **Conservação de polpa de açaí por métodos combinados**. 2000. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CARVALHO, A. J. F.; JOB, A. E.; ALVES, N.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A., Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 53, p. 95-99, 2003.

CASTRO, C. D. P.C.; DIAS, C. G. B. T.; FARIA, J. A. F. Production and Evaluation of Recycled Polymers from Açaí Fibers. **Materials Research**, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 159-163, 2010.

CEMPRE - COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM. Disponível em: < www.cempre.org.br >. Acesso em: 30 Maio 2011.

CHAND, N.; SOOD, S.; SINGH, D.K.; ROHATGI, P.K. Structural and thermal studies on sisal fiber. **Journal of Thermal Analysis**, London, v. 32, n. 2, p. 595-599, 1987.

COISSON, J. D.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M.; Euterpe oleracea juice as a functional pigment for yogurt. **Food Research International**, Barking, v. 38, n. 8-9, p. 893-897, 2005.

CHAND, N.; DWIVEDI, U. K. Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites. **Wear**, Lausanne, v. 261, p. 1057-1063, 2006.

CHOW, C. P. L.; XING, X. S.; LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 2, p. 306-313, 2007.

CÓRDOVA-FRAGA, T.; ARAUJO, D. B. DE; SANCHEZ, T. A.; ELIAS JR., J.; CARNEIRO, A. A. O.; BRANDT-OLIVEIRA, R.; SOSA, M.; BAFFA, O.; Euterpe Oleracea (Acai) as an alternative oral contrast agent in MRI of the gastrointestinal system: preliminary results.

Magnetic Resonance Imaging, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 389-393, 2004.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos Históricos da vulcanização. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

COSTA, M. R.; OLIVEIRA, M. S. P.; MOURA, E. F. Variabilidade genética em açaizeiro (*Euterpe oleraceae* Mart.). **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 4, n. 21, p. 46-50, 2001.

CUI, Y.H.; WANG, X.X.; XU, Q.; XIA, Z. Z. Research on Moisture Absorption Behavior of Recycled Polypropylene Matrix Wood Plastic Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S. l.], v. 24, p. 65-82, 2011.

HWEE, E. A.; TANAKA, Y., Structure of natural rubber **Trends in Polymer Science**, Cambridge, v. 3, p. 493-513, 1993.

FRANTA, I. **Elastomers and rubber compounding materials**: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1989.

GALOTTA, A.L.Q. de A.; BOAVENTURA, M. A. D. Constituintes químicos da raiz e do talo da folha do açaí (*Euterpe precatória* Mart.) arecaceae. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 610-613, 2005.

GALLORI, S.; BILIA, A. R.; BERGONZI, M. C.; BARBOSA, W. L. R.; VINCIERI, F. F.; Polyphenolic constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (Acai palm) **Chromatographia**, New York, v. 59, n. 11-12, p. 739-743, 2004.

GEETHAMMA, V. G.; THOMAS, S., Title: Diffusion of water and artificial seawater through coir fiber reinforced natural rubber composites. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 26, n. 3, p. 136-143, 2005.

HARRIS, M. G. The Physical Properties and effects of polymeric contamination on post-consumer recycled high density polyethylene. In: **Polyolefins**: VII RETEC, Houston, TX, 1991. [S. l.: s. n., 1991]. p. 672-678.

HASSIMOTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 8, p. 2928-2935, 2005.

PRODUÇÃO DA EXTRAÇÃO VEGETAL DA SILVICULTURA. Rio de Janeiro: IBGE, v. 25, 2010. Disponível em: < <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20-%20RJ/pevs/pevs2010.pdf> >. Acesso em: 30 jun. 2012.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C.; BRAHMAKUMAR, M. T., Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 47, p.1731-1739, 1993.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C., Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, London, v. 37,

p. 5139-5149, 1996.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

LI, Y.; MAI, Y.; YE, L., Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

LUBRANO C.; ROBIN, J-R. Major compounds study in fruit pulp oils of six Guiana Palms species. **Acta Botanica Gallica**, Chatenay Malabry, v. 144, n. 4, p. 495-499, 1997.

LUNDQUIST, L.; MARQUE, B.; HAGSTRAND, P. O.; LETERRIER, Y.; MANSON, J. A. E. Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 63, n. 1, p. 137-152, 2003.

MA, X. F.; YU, J. G.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 62, n. 1, p. 19-24, 2005.

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. Tire rubber-sisal composites: effect of mercerization and acetylation on reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 89, n. 9, p. 2507-2515, 2003.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Short Sisal Fiber-Reinforced Tire Rubber Composites: Dynamic and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 91, p. 670-677, 2004.

MARTINS, M. A.; PESSOA, J. D. C.; GONÇALVES, P. S.; SOUZA, F. I.; MATTOSO, L. H. C. Thermal and Mechanical Properties of the Açaí Fiber / Natural Rubber Composites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, p. 6531 - 6538, 2008a.

MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. de S. Coleta, armazenamento, beneficiamento e qualidade da borracha natural. In: SERINGUEIRA.1. ed. Belo Horizonte: Epamig, 2008b. v. 18. p. 741-800.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. Comportamento Térmico e Caracterização Morfológica das Fibras de Mesocarpo e Caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 31, p. 1150 - 1157, 2009.

MEDEIROS, E. S. **Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2002.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; GEORG HINRICHSSEN, G. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], v. 289, n. 11, p. 955-974, 2004.

MORTON, M. **Rubber Technology**. 4th ed. Malabar:: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981. p. 603.

MURTY, V. M.; DE, S. K. Effect of particulate fillers on short jute fiber-reinforced natural-rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 27, n. 12, p. 4611-4622, 1982.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, [S. l.], v. 272, p.108-116, 1999.

NAIR, K. G.; DUFRESNE, A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior. **Biomacromolecules**, Washington, v. 4, p. 666-674, 2003.

NOGUEIRA, O. L.; CONCEIÇÃO, H. E. O.; Growth analysis of acai palm trees (*Euterpe oleracea* Mart.) in floodplain of Amazon estuary. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 11, p. 2167-2173, 2000.

OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, M. O. N. **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**. Jaboticabal: Funep, 2000.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, Barking, v. 40, n. 5, p. 620-628, 2007.

PESSOA, J. D. C.; ARDUIN, M.; MARTINS, M. A.; de CARVALHO, J. E. U. Characterization of Açaí (*E. oleracea*) Fruits and its Processing Residues. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v. 53, n. 6, p. 1451-1460, 2010.

POZO-INSFRAN, D. D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of acai (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 6, p. 1539-1545, 2004.

QUEIROZ, J. A. L.; MELÉM Jr, N. J. Efeito do tamanho do recipiente sobre o desenvolvimento de mudas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 23, n. 2, p. 460-462, 2001.

RAMAKRISHNA, G.; SUNDARARAJAN, T. Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. **Cement and Concrete Composites**, Barking, v. 27, n. 5, p. 575-582, 2005.

REIS, B. O.; SILVA, I. T.; SILVA, I. M. O.; ROCHA, B. R. P. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO

RURAL, 4., 2002, Campinas. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2002. 1 CD-ROM.

RODRIGUES, L. D.; SILVA, I. T.; ROCHA, B. R. P.; SILVA, I. M. O. Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2002. 1 CD-ROM.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 12, p. 4162-4167, 2006.

ROGEZ, H. **Açaí**: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação. Belém: EDUFPA, 2000. 313 p.

ROUILLY, A.; RIGAL, L.; GILBERT, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. **Polymer**, London, v. 45, n. 23, p. 7813-7820, 2004.

SALAZAR, V. L. P.; LEÃO, A. L.; ROSA, D. S.; GOMEZ, J. G. C.; ALLI, R. C. P. Biodegradation of Coir and Sisal Applied in the Automotive Industry. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 677-688, 2011.

SANTOS, M. A. **Desenvolvimento de compósitos condutores elétricos de borracha natural com composto condutivo**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

SCHEIRS, J. **Polymer Recycling**: Science, Technology and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SCREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Water Sorption in Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composites. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 33, n. 6, p. 763-777, 2002.

SILVA, P. J. D.; ALMEIDA, S. S. Estrutura ecológica de açaizais em ecossistemas inundáveis da Amazônia. In: JARDIM, M. A. G.; MOURÃO, L.; GROSSMANN, M. (Ed.). **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**: possibilidades e limites para o desenvolvimento sustentável no estuário amazônico. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2004. p. 37-51.

SOUSA, M. A. C.; YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; PANTOJA, L.; Suco de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): avaliação microbiológica, tratamento térmico e vida de prateleira **Acta Amazônica**, Manaus, v. 36, n. 4, p. 483-496, 2006.

TEIXEIRA, L. B.; de OLIVEIRA, R. F.; FURLAN Jr, J.; GERMANO, V. L. C. **Processo de compostagem a partir de lixo orgânico urbano e caroço de açaí**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. 4 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, 105).

THWE, M. M.; LIAO, K. Environmental effects on bamboo-glass/polypropylene hybrid

composites. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 38, n. 2, p. 363-376, 2003.

VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S.; KOSH, A. T. Mechanical and viscoelastic properties of short-fiber-reinforced natural-rubber composites - effects of interfacial adhesion, fiber loading, and orientation. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v. 8, n. 3, p. 235-248, 1994.

VARMA, D. S.; VARMA, M.; VARMA, I. K. Thermal-behavior of coir fibers. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 108, p. 199-210, 1986.

VISCONTE, L. Y.; MARTINS, A. F.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Misturas NR/SBR: Modos de Preparação e Propriedades. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 2, p. 76-81, 2001.

WISNIEWSKI, R. **Látex e borracha**. Belém, PA: MEC; Faculdade de Ciências Agrárias do Pará; SDI, 1983.

YUYAMA, L. K. O.; ROSA, R. D.; AGUIAR, J. P. L.; NAGAHAMA, D.; ALENCAR, F. H.; YUYAMA, K.; CORDEIRO, G. W. O.; MARQUES, H. O. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) possuem ação anti anêmica?. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 32, n. 4, p. 625-633, 2002.

11. RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DO AÇAÍ PARA PRODUÇÃO DE CELULASES

Cristiane Sanchez Farinas

Rodrigo Rafael Mendonça dos Santos

José Dalton Cruz Pessoa

Victor Bertucci Neto

INTRODUÇÃO

A cadeia do açaí é uma das principais fontes de riqueza e emprego do Nordeste Paraense. Somente na cidade de Belém, existem cerca de 2,5 mil estabelecimentos que comercializam diariamente em torno de 305 toneladas do açaí (IBGE, 2008), gerando aproximadamente 253 toneladas de lixo orgânico constituído principalmente de caroços descartados em aterros sanitários e cursos d'água. O desenvolvimento da cadeia do açaí também depende da correta destinação de todos os subprodutos gerados, reduzindo-se ao máximo a geração de rejeitos. Neste sentido, os subprodutos devem ser encarados como passíveis de valoração econômica, ganhando novo status na cadeia.

A produtividade da *Euterpe oleracea*, nas várzeas periodicamente inundáveis, concentra-se nos meses de julho a novembro. Segundo dados do IBGE (2008), o Estado do Pará é responsável por 92,2% da produção nacional de açaí com 111.460 t/ano do fruto. Esta produção supera em 11,9% a registrada no ano anterior (2007). Desse total, 92.512 t/ano é de resíduo (caroço), ou seja, cerca de 83% do total produzido, evidenciando o aumento da produção da agroindústria do açaí.

Principal subproduto da indústria de processamento do açaí, o caroço do açaí é uma semente oleaginosa formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose. Rodríguez-Zúñiga et al. (2008) reportam que o caroço do açaí é composto por 53,20% de celulose, 12,26% de hemicelulose e 22,30% de lignina. A Tabela 1 apresenta a análise comparativa da composição química dos principais componentes do caroço do açaí, farelo de trigo, bagaço de cana-de-açúcar, madeira dura e madeira mole.

Tabela 1. Composição química de alguns materiais lignocelulósicos

Componentes	Caroço do açaí	Farelo de trigo	Bagaço de cana-de-açúcar	Madeira dura	Madeira mole
Celulose (%)	53,20	10,90	46,86	40-55	45-50
Hemicelulose (%)	12,26	23,71	27,50	24-40	25-35
Lignina (%)	22,30	4,90	26,27	18-25	25-35
Proteínas (%)	5,20	17,60	-	-	-

Fonte: (SAHA, 2001; HOWARD et al., 2003; CANILHA et al., 2007; SILVA, 2007; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2008).

O grau de celulose de 53,20% presente no caroço do açaí é alto em relação a outros resíduos agroindustriais, como farelo de trigo (10,90%), atraindo atenção para sua utilização como substrato no processo de produção de enzimas. No entanto, o alto teor de lignina e baixo teor de proteínas confere ao caroço do açaí pouca susceptibilidade aos processos enzimáticos. Segundo Teixeira et al. (2004), o caroço apresenta quimicamente 97,40% de matéria orgânica, 2,60% de cinza, relação C/N 48,50, pH 5,05; 1,17% de N; 0,13% de P_2O_5 ; 0,49% de K_2O ; 0,06% de Ca; 0,02% de Mg; e 0,19% de S; 180 mg.kg⁻¹ de Fe; 258 mg.kg⁻¹ de Mn; 13,5 mg.kg⁻¹ de Cu; 28 mg.kg⁻¹ de Zn e 42,5 mg.kg⁻¹ de B. Adicionalmente, conforme Nogueira (2007), esse resíduo disponibiliza um potencial energético de 4500 Kcal.kg⁻¹. Assim, a utilização do caroço do açaí como substrato para o processo de fermentação em estado sólido (FES) mostra-se promissor frente a sua composição química e baixo custo de aquisição. A geração crescente e a concentração da produção em uma pequena área da Região Norte brasileira garantem a sustentabilidade de seu fornecimento à indústria de tecnologia enzimática. Diversos processos têm sido estudados para obtenção de produtos com alto valor agregado, obtidos a partir de compostos lignocelulósicos. Neste contexto, o caroço do açaí destaca-se quanto a sua utilização por apresentar uma grande fração de celulose (53,20%) em sua composição, a qual pode ser utilizada por um microrganismo na FES para produção de enzimas de interesse comercial. Com várias aplicações industriais, a demanda de enzimas mais estáveis e altamente ativas tem crescido mundialmente, tendo seus principais exportadores localizados na Europa, Estados Unidos e Japão (INT, 2010). Em todo o mundo, o custo de produção destas enzimas tem se apresentado como o maior problema para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais. De acordo com os dados do Ministério do Desenvolvimento e Comércio Exterior do Governo Federal (ALICEWEB, 2010) sobre o mercado de enzimas do Brasil, no ano de 2009 as importações brasileiras ultrapassaram US\$ 71 milhões, enquanto as exportações atingiram US\$ 32,2 milhões, mostrando que o mercado brasileiro é essencialmente importador, o que indica uma desvantagem tecnológica e estratégica em termos de produção e uso das enzimas no país.

O processo de fermentação em estado sólido (FES) tem se destacado na produção enzimática com a utilização de fungos filamentosos, que apresentam morfofisiologia adequada ao processo de fermentação e tem importante papel na degradação de materiais orgânicos, possibilitando uma vasta aplicação biotecnológica. No entanto, no processo de FES, grande número de variáveis afeta o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a produção de metabólitos de interesse. Dentre estas, destaca-se a composição nutricional do meio de cultivo utilizado.

Uma das principais funções do substrato na FES é fornecer os nutrientes necessários para o desenvolvimento e metabolismo do fungo e, uma vez que o meio de cultura *in natura* não forneça a quantidade necessária de nutrientes, uma suplementação deve ser realizada em termos das fontes de nitrogênio, carbono e sais minerais. Indutores de crescimento e metabolismo podem compor a suplementação do meio quando um produto específico é desejado. Outro fator importante para o processo de FES é a umidade do meio, que deve ser determinada considerando-se as características fisiológicas do microrganismo fermentador, bem como o produto desejado. Além disso, variáveis como temperatura, aeração e pH do meio influem significativamente no processo. Na avaliação deste processo, a metodologia estatística de planejamento experimental pode ser utilizada para seleção de variáveis que influenciam a produção enzimática com o aproveitamento do caroço do açaí como substrato. Essa metodologia permite a obtenção de um maior número de informações a partir de um número reduzido de experimentos.

Assim, são apresentadas aqui informações sobre o processo de FES bem como os resultados de um estudo sobre a viabilidade da utilização do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por FES através do cultivo de uma linhagem selecionada do fungo filamentoso *Aspergillus niger*. As enzimas selecionadas foram as celulasas e xilanases, que possuem uma importante aplicação nos processos de conversão da biomassa para a produção de biocombustíveis, entre outras aplicações nas industriais. No entanto, um dos obstáculos para o uso dessas enzimas de forma mais ampla é o seu custo elevado. A utilização do caroço de açaí como um substrato de baixo custo poderá ser uma alternativa para sobrepor essa barreira.

FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (FES)

Os processos fermentativos de produção de enzimas podem ser conduzidos tanto em meio líquido, chamado de fermentação submersa (FS), quanto em meio sólido, chamado de fermentação em estado sólido (FES). A fermentação em estado sólido é definida como o processo de desenvolvimento microbiano em superfície de materiais sólidos que apresentam a propriedade de absorver ou de conter água, com umidade suficiente apenas para manter o crescimento e o metabolismo do microrganismo, isto é, isento de água livre (RAHARDJO et al., 2005), sendo estes materiais sólidos biodegradáveis ou não, com ou sem nutrientes solúveis.

Por ser um processo com baixos níveis de água residual, a FES apresenta-se como um processo industrial limpo. Pode ser classificada em dois tipos: i) as condições para o crescimento do microrganismo fermentador são propiciadas pelo próprio substrato; e ii) o crescimento do microrganismo ocorre em um suporte inerte. Em todos os casos, são necessárias a seleção

da matéria-prima, a preparação de um inóculo específico, a fermentação propriamente dita e o controle da mesma, bem como a extração e a purificação dos produtos que se deseja. Dentre os parâmetros do processo, deve-se atentar à necessidade da utilização de pré-tratamentos do substrato, como a moagem e lavagem, e para fatores físico-químicos e bioquímicos: temperatura de incubação, transferência de massa (O_2 , CO_2) e de energia (calor produzido na fermentação), suplementação de nutrientes ao substrato (N, C, P), aeração, umidade relativa do sistema, entre outros (PANDEY, 2003).

O uso da FES tem se mostrado particularmente vantajoso para o crescimento de fungos filamentosos, uma vez que simula o habitat natural destes microrganismos. Essa vantagem é estendida à produção de enzimas, proporcionando uma maior produção quando comparada ao processo de fermentação submersa. Além disso, as enzimas produzidas pela FES são menos susceptíveis a problemas de inibição por substrato e também possuem uma estabilidade maior a variações de temperatura e pH (HOLKER et al., 2004). Sob o ponto de vista ambiental, a vantagem da FES está relacionada ao menor volume de efluente produzido e à possibilidade de conduzir o processo em condições semi-estéreis.

No entanto, o processo de fermentação em estado sólido apresenta como principais desvantagens a dificuldade de medida e controle da aeração, da temperatura e da umidade durante o processo. O tamanho das partículas do substrato interfere diretamente nessas variáveis. Partículas maiores aumentam a aeração e impedem o aquecimento do sistema pela respiração do fungo, porém limitam a superfície do substrato a qual o microrganismo tem acesso. Por outro lado, partículas menores podem ocasionar a compactação do substrato, dificultando a aeração e o equilíbrio térmico do processo. Além disso, a homogeneidade das condições do meio também é dificultada pela não solubilização do substrato (HONG et al., 1988; RODRIGUES; SANT'ANNA, 2001).

Em relação à seleção do substrato sólido para FES, o custo e a viabilidade de uso são os fatores primordiais a serem analisados (PANDEY et al., 2000). A utilização de resíduos agroindustriais é vantajosa economicamente, uma vez que o custo do processo é minimizado, já que estes resíduos são subprodutos de outras atividades industriais (COELHO et al., 2001), possuem geração em grande quantidade e, normalmente, sem nenhum valor comercial. Além disso, sua destinação, muitas vezes sem qualquer tipo de tratamento, leva à geração de problemas ambientais.

Segundo Alexandrino et al. (2007), nos últimos anos, há um crescente interesse no uso eficiente de diversos resíduos agroindustriais. Vários bioprocessos têm sido desenvolvidos utilizando estes materiais como substratos para a produção de diversas moléculas com alto valor agregado, tais como: proteínas microbianas, ácidos orgânicos e enzimas.

Diversos resíduos agroindustriais, como os farelos de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, mandioca e laranja, polpa de café, entre outros, podem ser utilizados como substratos para FES. As estruturas básicas desses materiais (celulose, hemicelulose, lignina, amido, pectina, fibras) conferem as propriedades de sólidos aos substratos e, geralmente, servem de fontes de carbono e energia para o desenvolvimento do microrganismo fermentador (BRAVO et al., 2000; CAPUDI et al., 2003; CANUTO, 2006).

Atualmente, novos resíduos agroindustriais estão sendo estudados. Dentre estes, o caroço do açaí apresenta um grande potencial para utilização como substrato para FES devido a sua disponibilidade crescente e baixo custo, sobretudo na região Norte do Brasil.

CAROÇO DO AÇAÍ COMO SUBSTRATO

Neste estudo, tem-se como objetivo avaliar a viabilidade da utilização do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido (FES), através do cultivo de uma linhagem selecionada do fungo filamentoso *Aspergillus niger*.

No processo de FES, um grande número de variáveis afeta a produção de metabólitos de interesse, destacando-se as fontes de carbono e nitrogênio, indutores de crescimento e sais minerais, bem como a umidade do meio. Assim, avaliou-se a influência da composição do meio de cultivo através da aplicação da metodologia de planejamento estatístico fatorial para seleção das variáveis significativas.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS

A influência de multivariáveis em processos biotecnológicos é um fato bastante comum. A técnica estatística de planejamento fatorial permite investigar o efeito de várias variáveis de um processo, minimizando o trabalho necessário e o custo dos experimentos, extraindo do sistema em estudo o máximo de informação útil. O planejamento fatorial permite também a determinação dos efeitos de interação entre as variáveis, além de possibilitar, simultaneamente, a otimização de vários parâmetros do processo em estudo.

Nesta técnica de planejamento de experimentos, as variáveis que, em princípio, influenciam as propriedades de interesse, chamadas de variáveis respostas, são os fatores, e a função que descreve essa influência é chamada de superfície de resposta. Quando o objetivo é a otimização de um processo, utiliza-se a técnica de metodologia de superfície de resposta, e para isso é necessário programar os ensaios através de um planejamento fatorial, selecionando um número fixo de níveis para cada um dos fatores ou variáveis de entrada e executando experimentos com todas as combinações possíveis. Neste trabalho realizou-se um planejamento experimental sequencial, utilizando inicialmente um planejamento fatorial completo para a seleção das variáveis significativas no processo, seguidas de um delineamento composto central rotacional (DCCR), no qual fez-se uso da metodologia de superfície de resposta para otimização do processo. As variáveis inicialmente avaliadas foram a umidade inicial do meio e as concentrações de extrato de peptona de carne, extrato de levedura e carboximetilcelulose (CMC). Após a fermentação, realizou-se a extração do complexo enzimático e a quantificação das atividades das enzimas celulasas (na forma de endoglucanase ou CMCase) e xilanase.

Após a realização dos experimentos de FES nas condições definidas no planejamento experimental sequencial, as atividades enzimáticas de CMCase e xilanase foram analisadas, permitindo a identificação, através de métodos estatísticos e empíricos, do efeito das variáveis estudadas (concentrações de peptona, de extrato de levedura e de CMC, e a umidade inicial do meio) e das variáveis significativas ao processo. Tanto para o planejamento fatorial 2^4 completo, para o delineamento composto central rotacional (DCCR), quanto para os ensaios utilizados no teste de comparação de médias, as atividades enzimáticas foram analisadas primeiramente para CMCase e posteriormente para xilanase, obtidas ao final de 72 horas de fermentação, com a utilização do caroço do açaí como substrato e *Aspergillus niger* como microrganismo fermentador.

Os valores codificados e reais empregados no planejamento fatorial 2⁴ completo e os resultados obtidos para atividades de CMCase e xilanase, utilizando caroço do açaí como substrato, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do planejamento fatorial 2⁴ completo para as atividades enzimáticas de CMCase e xilanase (U.g⁻¹)

Ensaio	Extrato de peptona (g.L ⁻¹)	Extrato de levedura (g.L ⁻¹)	CMC (%)	Umidade inicial do meio (%)	CMCase (U.g ⁻¹)	Xilanase (U.g ⁻¹)
1	-1 (2)	-1 (1)	-1 (0,5)	-1 (40)	0,51	0,85
2	1 (14)	-1 (1)	-1 (0,5)	-1 (40)	1,11	1,85
3	-1 (2)	1 (9)	-1 (0,5)	-1 (40)	1,56	1,87
4	1 (14)	1 (9)	-1 (0,5)	-1 (40)	3,38	4,75
5	-1 (2)	-1 (1)	1 (2,5)	-1 (40)	0,75	0,92
6	1 (14)	-1 (1)	1 (2,5)	-1 (40)	1,70	2,02
7	-1 (2)	1 (9)	1 (2,5)	-1 (40)	2,57	2,30
8	1 (14)	1 (9)	1 (2,5)	-1 (40)	3,60	4,67
9	-1 (2)	-1 (1)	-1 (0,5)	1 (80)	1,46	1,75
10	1 (14)	-1 (1)	-1 (0,5)	1 (80)	1,61	2,03
11	-1 (2)	1 (9)	-1 (0,5)	1 (80)	1,13	1,11
12	1 (14)	1 (9)	-1 (0,5)	1 (80)	2,68	2,53
13	-1 (2)	-1 (1)	1 (2,5)	1 (80)	1,09	0,75
14	1 (14)	-1 (1)	1 (2,5)	1 (80)	1,24	1,54
15	-1 (2)	1 (9)	1 (2,5)	1 (80)	1,54	1,18
16	1 (14)	1 (9)	1 (2,5)	1 (80)	1,79	3,06
17 (C)	0 (8)	0 (5)	0 (1,5)	0 (60)	2,24	1,50
18 (C)	0 (8)	0 (5)	0 (1,5)	0 (60)	2,14	1,89
19 (C)	0 (8)	0 (5)	0 (1,5)	0 (60)	2,60	1,77

ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA CMCase PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ COMPLETO

Os efeitos das variáveis independentes foram avaliados inicialmente em termos da atividade da enzima CMCase. Observou-se que, em condições de maior concentração de peptona bovina (14 g.L⁻¹) e maior concentração de extrato de levedura (9 g.L⁻¹), nível +1, a atividade enzimática da

CMCase atingiu 3,60 U.g⁻¹. Nas condições com os menores valores para todas as variáveis (nível -1), foi obtido o menor resultado para atividade enzimática da CMCase (0,51 U.g⁻¹).

A Tabela 3 apresenta a estimativa dos efeitos e testes de hipóteses para os resultados obtidos no planejamento fatorial 2⁴ completo para atividade enzimática da CMCase.

Tabela 3. Estimativa dos efeitos e testes de hipóteses para os resultados obtidos no planejamento fatorial 2⁴ completo para a atividade enzimática da CMCase

	Efeitos	Desvio padrão	t (8)	p-valor	Lim. Conf. - 90%	Lim. Conf. + 90%
Média*	1,826	0,097	18,798	0,000	1,645	2,006
(1) Extr. de peptona*	0,812	0,212	3,838	0,005	0,419	1,206
(2) Extr. de levedura*	1,099	0,212	5,190	0,001	0,705	1,492
(3) CMC	0,104	0,212	0,492	0,636	-0,290	0,498
(4) Umidade inicial	-0,330	0,212	-1,557	0,158	-0,723	0,064
1 x 2	0,350	0,212	1,653	0,137	-0,044	0,743
1 x 3	-0,217	0,212	-1,024	0,336	-0,610	0,177
1 x 4	-0,286	0,212	-1,352	0,213	-0,680	0,107
2 x 3	0,081	0,212	0,382	0,712	-0,313	0,475
2 x 4*	-0,659	0,212	-3,114	0,014	-1,053	-0,266
3 x 4*	-0,411	0,212	-1,939	0,088	-0,804	-0,017

* variáveis significativas a 90% de confiança (p<0,1).

As variáveis concentrações de extrato de peptona bovina e extrato de levedura e os efeitos de interação entre a concentração de extrato de levedura e umidade inicial do meio e entre a concentração de CMC e umidade inicial do meio se mostraram estatisticamente significativas a 90% de confiança para atividade de CMCase no intervalo estudado. A variável umidade inicial e a interação entre o extrato de peptona e extrato de levedura foram consideradas nas estimativas dos efeitos por apresentarem-se significativos próximos a 90% de confiança. A variável concentração de CMC não apresentou efeito estatisticamente significativo a 90% de confiança. O histograma do efeito das principais variáveis estudadas é apresentado na Figura 1.

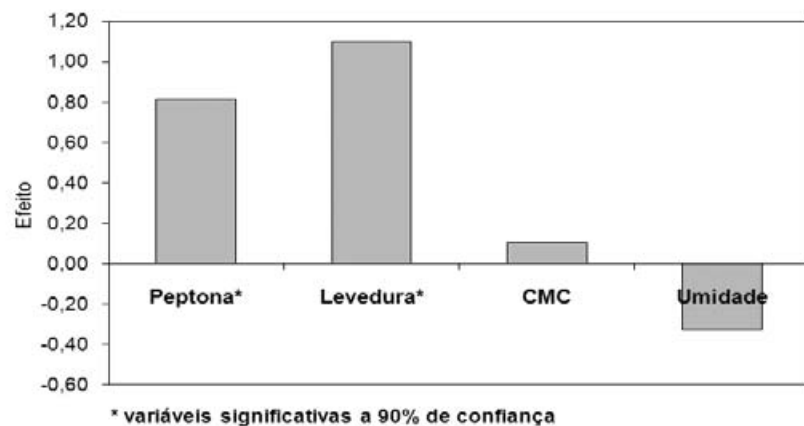


Figura 1. Histograma dos efeitos das variáveis concentrações de extrato de peptona, de extrato de levedura e de CMC e umidade inicial do meio sobre a atividade enzimática da CMCase.

O histograma (Figura 1) e a Tabela 3 apresentam um efeito positivo significativo a 90% de confiança do extrato de peptona e do extrato de levedura para produção de CMCase, indicando que o incremento dessas variáveis levaria a maiores respostas. Já a umidade inicial do meio apresentou efeito negativo, indicando que melhores resultados são obtidos com os níveis mais baixos dessa variável.

Ensaio comparativos realizados nas mesmas condições do ponto central, porém utilizando farelo de trigo como substratos, elevaram a produção de CMCase a 11,62 U.g⁻¹. Apesar de ser superior aos valores obtidos usando o caroço do açaí como substrato, a crescente disponibilidade, a baixo custo, desse resíduo pode ser uma vantagem no processo de obtenção das enzimas de interesse.

ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA XILANASE PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ COMPLETO

Em relação à atividade enzimática da xilanase, as melhores respostas foram observadas em meios contendo maiores concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura, com menor concentração de CMC e menor umidade inicial, atingindo 4,75 U.g⁻¹ (Tabela 2). Já os menores valores de atividade enzimática da xilanase foram observados em condições opostas, ou seja, menores concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura, com maior concentração de CMC e maior umidade inicial do meio, atingindo 0,75 U.g⁻¹.

A Tabela 4 apresenta a estimativa dos efeitos e teste de hipóteses para os resultados obtidos no planejamento fatorial 2⁴ completo para a atividade enzimática da xilanase.

Tabela 4. Estimativa dos efeitos e testes de hipóteses para os resultados obtidos no planejamento fatorial 2⁴ completo para a atividade enzimática da xilanase

	Efeitos	Desvio padrão	t(8)	p-valor	Lim. Conf. - 90%	Lim. Conf. + 90%
Média*	2,017	0,075	26,740	0,000	1,877	2,157
(1) Extr. de peptona*	1,466	0,164	8,916	0,000	1,160	1,771
(2) Extr. de levedura*	1,221	0,164	7,427	0,000	0,915	1,527
(3) CMC	-0,038	0,164	-0,229	0,825	-0,343	0,268
(4) Umidade inicial*	-0,660	0,164	-4,015	0,004	-0,966	-0,354
1 x 2*	0,672	0,164	4,086	0,004	0,366	0,977
1 x 3	0,072	0,164	0,440	0,672	-0,233	0,378
1 x 4*	-0,373	0,164	-2,268	0,053	-0,679	-0,067
2 x 3	0,275	0,164	1,671	0,133	-0,031	0,580
2 x 4*	-0,768	0,164	-4,672	0,002	-1,074	-0,462
3 x 4	-0,184	0,164	-1,120	0,295	-0,490	0,122

* variáveis significativas a 90% de confiança (p<0,1)

As variáveis concentrações de extrato de peptona, de extrato de levedura e a umidade inicial do meio apresentaram efeito estatisticamente significativo a 90% de confiança. Já a variável concentração de CMC não apresentou efeito estatisticamente significativo no intervalo estudado. O histograma do efeito das variáveis estudadas é apresentado na Figura 2.

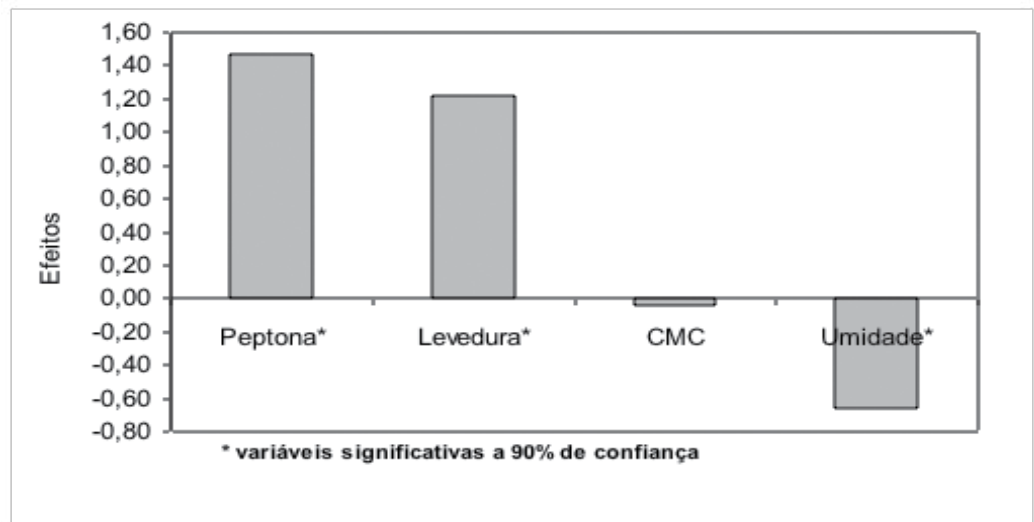


Figura 2. Histograma dos efeitos das variáveis concentrações de extrato de peptona, de extrato de levedura e de CMC e umidade inicial do meio sobre a atividade enzimática da xilanase.

O histograma (Figura 2) e a Tabela 4 apresentam um efeito positivo significativo das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura para atividade enzimática da xilanase, indicando que o incremento dessas variáveis levaria a maiores respostas. Já a concentração de CMC e a umidade inicial do meio apresentaram efeito negativo (significativo a 90% de confiança para umidade inicial do meio), indicando que melhores resultados são obtidos com os níveis mais baixos dessas variáveis.

Da mesma forma que para a enzima CMCase, foram realizados ensaios comparativos utilizando farelo de trigo como substrato para produção de xilanase. Atividades enzimáticas de até 14,56 U.g⁻¹ foram obtidas em condições do ponto central. Novamente, a crescente disponibilidade do caroço do açaí a baixo custo configura-se como uma vantagem quanto à utilização desse resíduo como substrato no processo FES para obtenção de enzimas de interesse.

A partir das análises estatísticas feitas sobre os resultados obtidos no planejamento fatorial 2⁴ completo foi possível identificar as variáveis concentração de extrato de peptona bovina e concentração de extrato de levedura, como significativas estatisticamente com p-valor menores que 10% (p<0,1) para as atividades de CMCase e xilanase. O efeito dessas duas variáveis se apresentou como positivo para a produção enzimática, indicando que melhores resultados podem ser obtidos com o incremento de seus valores nas etapas seguintes do planejamento experimental sequencial, como o delineamento composto central rotacional (DCCR).

Embora não tenha sido identificada como variável estatisticamente significativa para atividade de CMCase no intervalo estudado, a umidade inicial do meio é uma variável com grande influência para o processo de FES, sendo que altos valores de umidade afetam negativamente na produção enzimática. Neste sentido, a umidade inicial do meio foi fixada no nível mais baixo utilizado anteriormente (40%).

Visando a otimização do processo de produção das enzimas, bem como a redução dos custos operacionais, a variável concentração de CMC, também identificada como não significativa a 90% de confiança no planejamento experimental, foi fixada no nível mais baixo estudado (0,5%).

A partir desses resultados é possível definir as variáveis significativas ao processo e selecionar as condições experimentais do ensaio do delineamento composto central rotacional (DCCR).

DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Um novo planejamento estatístico com o incremento nos valores das variáveis significativas, concentração de extrato de peptona bovina e concentração de extrato de levedura, foi realizado utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). O delineamento foi constituído por 4 ensaios em dois níveis (-1 e +1), 4 pontos axiais (-1,41 e +1,41) e 3 pontos centrais. A matriz contendo as condições dos ensaios realizados com caroço do açaí e as respostas obtidas para atividade enzimática da CMCase e xilanase são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições dos ensaios realizados no DCCR e os resultados obtidos para atividades enzimáticas de CMCase e xilanase (U.g⁻¹)

Ensaio	Extrato de peptona	Extrato de levedura	CMCase	Xilanase
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)	(U.g ⁻¹)	(U.g ⁻¹)
1	-1 (14)	-1 (9)	5,54	3,11
2	1 (26)	-1 (9)	7,19	5,51
3	-1 (14)	1 (21)	7,77	5,98
4	1 (26)	1 (21)	8,24	8,08
5	0 (20)	-1,41 (6,4)	6,82	4,46
6	0 (20)	1,41 (23,6)	6,93	6,30
7	-1,41 (11,4)	0 (15)	5,81	3,62
8	1,41 (28,6)	0 (15)	7,93	7,08
9 (C)	0 (20)	0 (15)	6,62	5,79
10 (C)	0 (20)	0 (15)	5,93	5,99
11 (C)	0 (20)	0 (15)	5,76	6,04

Para as análises estatísticas dos resultados obtidos para as atividades enzimáticas CMCase e xilanase, o nível de confiança foi ajustado a 85%, visando uma melhor adequação do modelo gerado.

ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA CMCase OBTIDA NO DCCR

Com base nos resultados obtidos no DCCR (Tabela 5), foi possível observar um aumento de 2,29 vezes na atividade enzimática da CMCase em relação ao planejamento fatorial completo, atingindo 8,24 U.g⁻¹ (Tabela 10). A Tabela 6 apresenta a estimativa por ponto e testes de hipóteses para os efeitos a partir dos resultados obtidos no DCCR para atividade enzimática da CMCase. Os efeitos dos termos lineares são apresentados associados à letra L, e os termos quadráticos associados à letra Q.

Tabela 6. Estimativa dos efeitos e testes de hipóteses para os efeitos a partir dos resultados obtidos no DCCR para a atividade enzimática da CMCase

	Efeitos	Desvio padrão	t (5)	p-valor	Lim. Conf. - 85%	Lim. Conf. + 85%
Média*	6,103	0,359	16,992	0,000	5,493	6,714
(1)Peptona (L)*	1,279	0,440	2,908	0,033	0,532	2,027
Peptona (Q)*	0,925	0,524	1,766	0,138	0,035	1,815
(2)Extr. de Levedura (L)*	0,858	0,440	1,951	0,109	0,111	1,606
Extr. de Levedura (Q)*	0,928	0,524	1,773	0,136	0,038	1,818
1L x 2L	-0,592	0,622	-0,951	0,385	-1,649	0,465

* variável significativas a 85% de confiança (p<0,15)

Apenas a interação entre as concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura não se mostrou estatisticamente significativo a 85% de confiança, tendo sido incorporadas aos resíduos nas análises seguintes. Assim, a Tabela 7 apresenta os resultados para o coeficiente de regressão, desvio padrão, teste t e p-valor obtidos no DCCR para a atividade enzimática da CMCase, já com a exclusão da variável identificada como não significativa a 85 % de confiança (Tabela 14).

Tabela 7. Resultados dos coeficientes de regressão, desvio padrão, teste t e p-valor obtidos no DCCR para a atividade enzimática da CMCase

	Coef. de regressão	Desvio padrão	t (6)	p-valor	Lim. Conf. - 85%	Lim. Conf. + 85%
Média*	6,103	0,356	17,128	0,000	5,515	6,692
Extr. de peptona (L)*	0,640	0,218	2,932	0,026	0,280	1,000
Extr. de peptona (Q)*	0,462	0,260	1,780	0,125	0,034	0,891
(2)Extr. de levedura(L)*	0,429	0,218	1,967	0,097	0,069	0,789
Extr. de levedura(Q)*	0,464	0,260	1,787	0,124	0,036	0,893

* variáveis significativas a 85% de confiança (p<0,15)

A Tabela 8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a atividade enzimática da CMCase no DCCR, com a exclusão da variável não significativa a 85% de confiança.

Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) para a atividade enzimática da CMCase no DCCR após a exclusão das variáveis não significativas a 85% de confiança.

Variáveis estatísticas	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados
Regressão	6,624	4	1,656
Resíduo	2,282	6	0,380
Total	8,907	10	
F _(Modelo) =		4,35	
R ² =		0,744	
Nível de confiança =		85%	
F _{tabelado (4; 6; 0,15)} =		2,52	
F _{modelo} / F _{tabelado} =		1,73	

No teste F, o F do modelo foi 1,73 vezes maior que o F tabelado, e o coeficiente de determinação (R² = 0,7437) se mostrou satisfatório para obtenção de um modelo preditivo da atividade enzimática da CMCase. O modelo com as variáveis codificadas, que representa a atividade enzimática (U.g-1) em função da concentração de extrato de peptona bovina e da concentração de extrato de levedura na faixa estudada pode ser representado pela equação 1:

$$\begin{aligned} \text{Atividade enzimática da CMCase} &= 6,103 + (0,640 \cdot [\text{peptona}]) + (0,429 \cdot [\text{levedura}]) \\ &+ (0,462 \cdot [\text{peptona}]^2) + (0,464 \cdot [\text{levedura}]^2) \end{aligned} \tag{1}$$

Os dados obtidos pelo modelo para atividade enzimática da CMCase foram utilizados para a construção do gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 3.

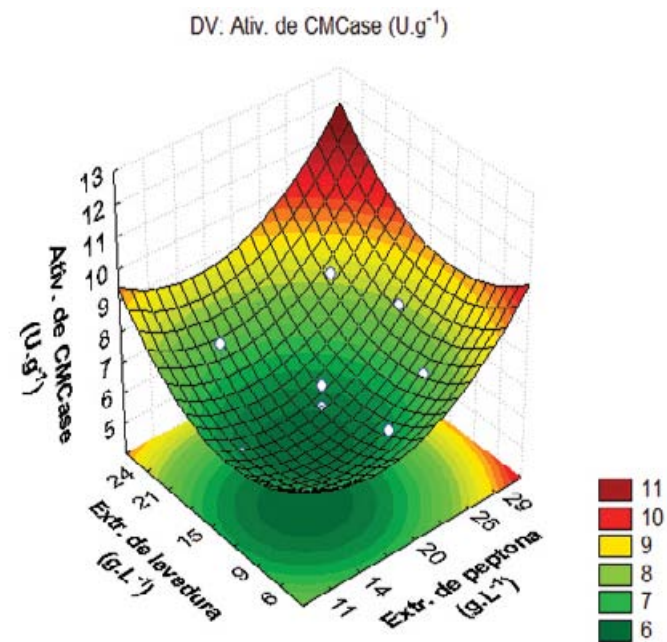


Figura 3. Superfície de respostas para a atividade enzimática da CMCase (U.g⁻¹) em função das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura (g.L⁻¹).

Apesar dos resultados obtidos no DCCR apresentarem um incremento na atividade enzimática da CMCase em relação ao planejamento fatorial 2⁴ completo, o estudo da superfície de resposta indica que melhores resultados podem ser obtidos com o incremento das variáveis concentração de extrato de peptona e levedura. Neste sentido, foram feitos ensaios com concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura três vezes maiores ao ponto central utilizados na primeira otimização (DCCR), a fim de ser obter resultados preliminares para uma segunda otimização. Assim, os novos valores adotados foram 60 g.L⁻¹ de extrato de peptona e 45 g.L⁻¹ de extrato de levedura. Os resultados preliminares obtidos para a segunda otimização para a atividade enzimática da CMCase (U.g⁻¹) são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores codificados para as variáveis estudadas e resultados preliminares obtidos para a segunda otimização para atividade enzimática da CMCase

Ensaios	Extrato de peptona	Extrato de levedura	CMCase (U.g ⁻¹)
12	3,00	3,00	15,13
13	3,00	3,00	15,39
14	3,00	3,00	14,39

Através da análise da Tabela 9, observa-se que, em média, os resultados obtidos (13,09 U.g⁻¹) representam um acréscimo de 1,59 vezes na atividade enzimática da CMCase em relação aos valores atingidos na primeira otimização (8,24 U.g⁻¹). Estes resultados corroboram o aumento da atividade enzimática da CMCase através do incremento das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura pressuposto no DCCR.

ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA XILANASE OBTIDA NO DCCR

Em relação à xilanase, as melhores respostas obtidas no DCCR foram observadas em meios contendo as mesmas condições encontradas para CMCase chegando a 8,08 U.g⁻¹, indicando um aumento de 1,7 vezes na atividade enzimática em relação ao planejamento fatorial 2⁴ completo. A Tabela 10 apresenta a estimativa por ponto e testes de hipóteses para os efeitos a partir dos resultados obtidos no DCCR para atividade enzimática da xilanase. Os termos lineares das variáveis estudadas são apresentados associados à letra L, e os termos quadráticos associados à letra Q.

Tabela 10. Estimativa dos efeitos e testes de hipóteses para os efeitos a partir dos resultados obtidos no DCCR para a atividade enzimática da xilanase

	Efeitos	Desvio padrão	t (5)	p-valor	Lim. Conf. - 85%	Lim. Conf. + 85%
Média*	5,938	0,289	20,578	0,000	5,448	6,429
(1)Peptona (L)*	2,352	0,353	6,655	0,001	1,751	2,953
Peptona(Q)	-0,436	0,421	-1,036	0,348	-1,151	0,279
(2)Extr. de Levedura (L)*	2,011	0,353	5,690	0,002	1,410	2,612
Extr. de Levedura (Q)	-0,407	0,421	-0,967	0,378	-1,122	0,308
1L by 2L	-0,154	0,500	-0,308	0,770	-1,004	0,695

* variável significativas a 85% de confiança (p<0,15)

Apenas os termos lineares das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura se apresentaram estatisticamente significativos a 85 % de confiança. Todos os termos quadráticos e o efeito de interação não se mostraram significativos a 85% de confiança, tendo sido incorporados aos resíduos nas análises seguintes.

A Tabela 11 apresenta os resultados para o coeficiente de regressão, desvio padrão, teste t e p-valor obtidos pelo DCCR para a atividade enzimática da xilanase, com a exclusão das variáveis identificadas como não significativas.

Tabela 11. Resultados do coeficiente de regressão, desvio padrão, teste t e p-valor obtidos no DCCR para a atividade enzimática da xilanase, com exclusão das variáveis não significativas

	Coef. de regressão	Desvio padrão	t(8)	p-valor	Lim. Conf. - 85%	Lim. Conf. + 85%
Média*	5,632	0,137	40,991	0,000	5,413	5,851
(1) Extr. de peptona (L)*	1,176	0,161	7,299	0,000	0,919	1,433
(2) Extr. de levedura (L)*	1,005	0,161	6,241	0,000	0,749	1,262

* variáveis significativas 85% de confiança (p<0,15).

A Tabela 12 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a atividade enzimática da xilanase no DCCR, com a exclusão da variável não significativa a 85% de confiança.

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para a atividade enzimática da xilanase no DCCR

Variáveis Estatísticas	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média dos Quadrados
Regressão	19,151	2	9,576
Resíduo	1,661	8	0,208
Total	20,812	10	
F _(Modelo)	46,11		
R ²	0,9202		
Nível de confiança	85 %		
F _{tabelado (2; 8; 0,15)} =	2,43		
F _{modelo} / F _{tabelado} =	18,98		

O coeficiente de determinação (R² = 0,9202) e o teste F (18,98 vezes o valor do F tabelado) se mostraram muito satisfatórios para obtenção de um modelo preditivo da atividade enzimática da xilanase.

O modelo com as variáveis codificadas que representa a atividade enzimática (U.g⁻¹) em função das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura na faixa estudada pode ser representado pela equação 2:

Atividade enzimática da xilanase = 5,632 + (1,176 . [peptona]) + (1,005 . [levedura])

Os dados obtidos pelo modelo para atividade enzimática da xilanase foram utilizados para a construção do gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 4.

Apesar de os resultados obtidos no DCCR também apresentarem um incremento na atividade da xilanase em relação ao planejamento fatorial 2⁴ completo, o estudo da superfície de resposta indica que melhores resultados podem ser obtidos com o incremento das variáveis concentração de extrato de peptona e de extrato de levedura.

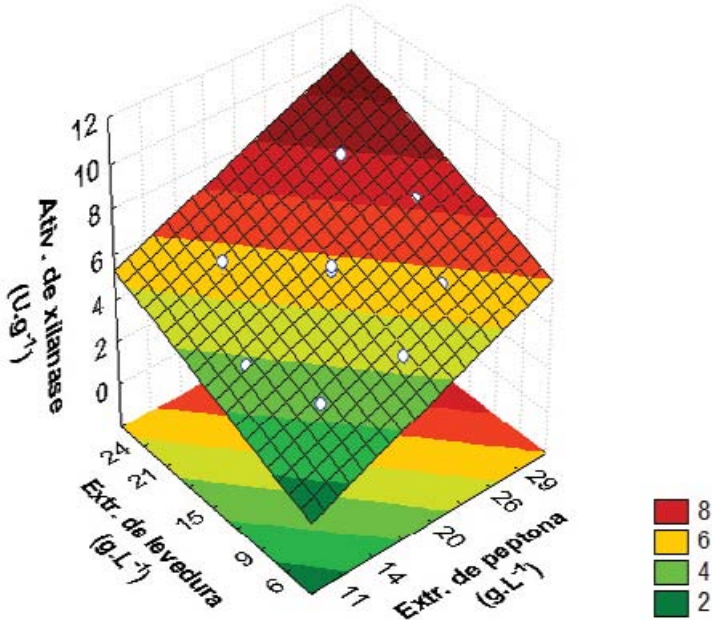


Figura 4. Superfície de respostas para a atividade enzimática da xilanase (U.g⁻¹) em função das concentrações de extrato de peptona bovina e de extrato de levedura (g.L⁻¹).

Neste sentido, foram feitos ensaios com concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura três vezes maiores ao ponto central utilizados na primeira otimização (DCCR), a fim de ser obter resultados preliminares para uma segunda otimização. Assim, os novos valores adotados foram 60 g.L⁻¹ de extrato de peptona e 45 g.L⁻¹ de extrato de levedura. Os resultados preliminares obtidos para a segunda otimização para a atividade enzimática da xilanase (U.g⁻¹) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados preliminares obtidos para a segunda otimização para atividade enzimática da xilanase

Ensaio	Extrato de peptona	Extrato de levedura	Xilanase (U.g ⁻¹)
12	3,00	3,00	9,69
13	3,00	3,00	9,20
14	3,00	3,00	9,47

Observa-se que em média os resultados obtidos (9,45 U.g⁻¹) representam um acréscimo de 1,16 vezes na atividade enzimática da xilanase em relação aos valores atingidos no DCCR (8,08 U.g⁻¹). A exemplo do ocorrido com a atividade enzimática da CMCase, estes resultados também corroboram o aumento da atividade enzimática da xilanase através do incremento das concentrações de extrato de peptona e de extrato de levedura pressuposto no DCCR. No entanto, novamente após a aplicação do teste de Tukey, esse aumento não apresentou diferença estatística dos resultados obtidos ao nível +1,41, indicando que o aumento da atividade enzimática obtida não justifica economicamente o incremento das concentrações das variáveis estudadas.

TESTE DE TUKEY

O teste de Tukey foi aplicado nos resultados obtidos em novos ensaios experimentais, sob condições de menor (-1,41) e maior (1,41) concentração de extrato de peptona e concentração de extrato de levedura, bem como em condições 3 vezes maiores ao ponto central utilizadas no DCCR para as variáveis estudadas (Tabela 9), visando à identificação de diferenças estatisticamente significativas entre as médias das atividades enzimáticas de CMCase e xilanase. Os ensaios identificados com as letras α, β e γ são triplicatas entre si. As médias obtidas marcadas com letras diferentes na mesma coluna diferem-se significativamente entre si, com intervalo de 5% de confiança, e são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Atividades enzimáticas de CMCase e xilanase e médias utilizadas no teste de Tukey

Ensaio	CMCase (U.g ⁻¹)	Média*	Xilanase (U.g ⁻¹)	Média
12 α	15,13	14,97 ^a	9,69	9,45 ^d
13 β	15,39		9,20	
14 γ	14,39		9,47	
15 α	7,06	7,16 ^b	1,78	1,88 ^e
16 β	6,91		2,37	
17 γ	7,50		1,50	
18 α	13,10	13,69 ^a	7,27	6,79 ^d
19 β	13,82		6,21	
20 γ	14,15		6,88	

α, β, γ: triplicatas
* médias marcadas com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si (p<0,05) pelo teste de Tukey.

Através do teste de Tukey, verificou-se que tanto para atividade enzimática da CMCase quanto para a atividade enzimática da xilanase houve diferença estatisticamente significativa entre os ensaios feitos nos maiores níveis (+3) dos extratos de peptona e de levedura e os ensaios feitos nos menores níveis (-1,41) no intervalo estudado. Os resultados obtidos para os níveis +1,41 e +3 não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre os ensaios experimentais para as duas atividades enzimáticas. Estes dados indicam que o incremento das variáveis estudadas ao nível +3 não resultam atividades enzimáticas estatisticamente superiores às obtidas ao nível +1,41, conferindo vantagem econômica aos ensaios feitos com menores concentrações de reagentes. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos comparados com os relatados na literatura para atividade enzimática da CMCase e da xilanase pelo processo de FES, com a utilização de diferentes substratos e microrganismos fermentadores.

Tabela 15. Resultados obtidos para atividade enzimática da CMCase e xilanase por FES com diversos substratos

Microrganismo	Substrato	Meio	CMCase (U.g ⁻¹)	Xilanase (U.g ⁻¹)	Fonte
Aspergillus niger	Caroço de açaí	1	8,24	8,08	Este trabalho
A. niger	Farelo de trigo	1	11,78	15,70	Este trabalho
A. niger	Caroço de açaí	2	1,54	1,73	Rodríguez-Zúñiga et al., 2008
A. niger	Farelo de trigo	2	31,09	54,48	Rodríguez-Zúñiga et al., 2008
A. niger	Casca de arroz	2	1,85	0,29	Rodríguez-Zúñiga et al., 2008
A. niger	Farelo de trigo	3	3,24	-	Chandra et al., 2007
A. niger	Casca de amendoim	3	1,36	-	Chandra et al., 2007
A. niger	Farelo de arroz	3	1,09	-	Chandra et al., 2007
A. niger	Casca de arroz	4	0,0	5,07	Park et al., 2002
A. niger	Casca de dendê	5	-	33,99	Kheng; OMAR, 2005
A. niger	Farelo de trigo	6	-	13,8	Archana et al., 1997
B. licheniformis	Farelo de trigo	6	-	14,9	Archana et al., 1997
B. licheniformis	Casca de arroz	6	-	10,1	Archana et al., 1997
A. ellipticus e A. fumigatus	Bagaço de cana-de-açúcar	7	14,55	-	Gupta; Madamwar 1997
M. albomyces	Palha de trigo	8	-	7,8	Narang et al., 2001
P. themophila	Palha de trigo	9	-	18,5	Yang et al., 2006

- 1 – Mandels e Weber, peptona 26 g.L⁻¹, extr. levedura 21 g.L⁻¹, CMC 5,0 %
2 – Mandels e Weber, (NH₄)₂SO₄ 0,90%
3 – Czapek Dox, sacarose 30 g.L⁻¹, CMC 5 g.L⁻¹
4 – Água de maceração de milho 50% (v/w), extr. levedura 5% (w/w)
5 – Mandels, NaNO₃ 0,075 % (w/w) e 1,67 mg glucosamina.g⁻¹ substrato
6 – MgSO₄ 0,5 g.L⁻¹, K₂HPO₄ 1,5 g.L⁻¹, extr. de levedura 2,0 g.L⁻¹; peptona, 2,0 g.L⁻¹
7 – Mandels, (NH₄)₂SO₄ 0,90%
8 – Uréia 5,1%, extr. levedura, 0,74%
9 – Extr. levedura 5% (w/w)

Através da Tabela 15, é possível concluir que os valores obtidos neste trabalho são satisfatórios, atingindo níveis superiores aos obtidos por Chandra et al. (2007) — 3,24 U.g⁻¹ para CMCase com farelo de trigo e *A. niger* — e por Park et al. (2002) — 5,07 U.g⁻¹ para xilanase com casca de arroz e *A. niger*.

No entanto, valores superiores aos obtidos neste trabalho também são relatados na literatura, porém em outras condições experimentais quanto à suplementação do meio, substrato e microrganismo fermentador. Estas diferenças indicam que novos parâmetros experimentais devem ser estudados, visando à otimização do processo e maximização da produção das enzimas CMCase e xilanase.

CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi apresentada a viabilidade da utilização do caroço de açaí como substrato para a produção das enzimas pelo processo de fermentação em estado sólido. O caroço do açaí mostrou-se promissor por apresentar disponibilidade crescente a baixo custo. A utilização desse resíduo agroindustrial possibilitaria minimizar os problemas ambientais ocasionados por sua destinação no meio ambiente, quase sempre sem nenhum tratamento. Outro fator é a possibilidade de agregar valor ao resíduo, tornando-o uma nova fonte de renda para as populações ribeirinhas da Região Norte do Brasil, que tem no cultivo do açaí sua principal atividade financeira.

No estudo de caso apresentado, demonstrou-se que através da metodologia de planejamento fatorial 2⁴ completo foi possível identificar as variáveis estudadas como significativas ou não para a produção de celulases e hemicelulases. Assim, os valores para concentração de extrato de peptona e concentração de extrato de levedura apresentaram-se estatisticamente significativas a 90% de confiança no intervalo estudado. Por outro lado, a concentração de CMC e a umidade inicial do meio não se apresentaram estatisticamente significativas, podendo ser fixadas em seu menor nível (0,5% e 40%, respectivamente), reduzindo os custos do processo. Após a elaboração de um delineamento composto central rotacional (DCCR), as maiores atividades enzimáticas obtidas para CMCase (8,24 U.g-1) e xilanase (8,08 U.g-1) foram obtidas com adição de 26 g.L-1 de extrato de peptona de carne e 21 g.L-1 de extrato de levedura ao meio de suplementação.

As análises das superfícies de resposta indicam que o incremento nos valores destas variáveis resultaria em melhores atividades enzimáticas. Neste sentido, novos ensaios foram realizados em condições de concentrações de extrato de peptona e extrato de levedura três vezes maiores às adotadas no ponto central do DCCR, resultando em aumento da atividade enzimática da CMCase em 1,59 vezes, e para atividade enzimática da xilanase em 1,16 vezes. No entanto, a aplicação do teste de comparação de médias, teste de Tukey, indicou que não houve diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos nos ensaios feitos em concentrações de extrato de peptona e extrato de levedura nos níveis +1,41 e +3. Esse resultado sugere vantagem econômica aos ensaios feitos ao nível +1,41, uma vez que é possível a utilização de reagentes do processo em menor quantidade. Esse resultado sugere que novos ensaios de otimização dos parâmetros podem ser realizados próximos a essas concentrações, possibilitando a redução das quantidades dos reagentes e, conseqüentemente, aumentando a viabilidade econômica do processo.

Referências

ALEXANDRINO, A. M.; FARIA, H. G. de; SOUZA, C. G. M. de; PERALTA, R. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 364-368, abr./Jun. 2007.

ALICEWEB. 2010. Ministério do desenvolvimento e comércio exterior do Brasil. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 22 fev. 2010.

ARCHANA, A.; SATYANARAYANA, T. Xylanase production by thermophilic *Bacillus licheniformis* A99 in solid-state fermentation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 21, n. 1, p. 12-17, 1997.

BRAVO, C. E. C.; CARVALHO, E. P. de; SCHWAN, R. F.; GÓMEZ, R. J. H. C.; PILON, L. Determinação de condições ideais para produção de poligalacturonase por *Kluyveromyces marxianus*. **Ciência e Agrotecnologia**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 137-152, 2000.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47., 2007, Natal. [S. l.: s. n.], 2007.

CANUTO, A. P. **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de goma xantana por fermentação no estado sólido a partir de resíduos e subprodutos agroindustriais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Processos Biotecnológicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CAPUDI, M.; CASTRO, M.C. de; RAMSDORF, W.A.; SILVA, E.R. Biodegradação de compostos lignocelulósicos pelo fungo *Pleurotus sajor-caju*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...** [S. l. : s. n.], 2003.

CHANDRA, M. S.; VISWANATH, B.; RAJASEKHAR REDDY, B. Cellulolytic enzymes on lignocellulosic substrates in solid state fermentation by *Aspergillus niger*. **Indian J. Microbiol.**, [S. l.], v. 47, n. 4, p. 323-328, 2007.

COELHO, M. A. Z.; LEITE, S. G. F.; ROSA, M. de F.; FURTADO, A. A. L. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: produção de enzimas a partir da casca de coco verde. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 3342, 2001.

GUPTA, A.; MADAMWAR, D. Solid state fermentation of lignocellulosic waste for cellulase and betaglucosidase production by cocultivation of *Aspergillus ellipticus* and *Aspergillus fumigatus*. **Biotechnology Process**, v. 13, n. 4, p. 166-169, 1997.

HOLKER, U.; HÖFER, M.; LENZ, J. Biotechnological advantages of laboratory-scale solid-state fermentation with fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 175-186, 2004.

HONG, K.; TANNER, R. D.; CROOKE, P. S.; MALANEY, G. W. Semisolid state fermentation of baker's yeast in an air-fluidized bed fermentor. **Applied Biochemist Biotechnology**. [S. l.], v. 18, p. 3-17, 1988.

HOWARD, R. L.; MASOKO, P.; ABOTSI, E. Enzyme activity of a *Phanerochaete chrysosporium* cellobiohydrolase (CBHI.1) expressed as a heterologous protein from *Escherichia coli*. **African Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 2, n. 9, p. 296-300, 2003.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**: anuário 2008. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2008/comentario.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2010.

INT – INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. **Biocatálise auxilia no desenvolvimento de tecnologias limpas**. 2006. Ministério da Ciência e Tecnologia (Brasil). Disponível em: <<http://www.int.gov.br/Novo/Menu/C%F3pia%20de%20main.html>>. Acesso em: 14 maio 2010.

KHENG, P. P.; OMAR, I. C. Xylanase production by a local fungal isolate, *Aspergillus niger* USM AI 1 via solid state fermentation using palm kernel cake (PKC) as substrate. **Songklanakarin J. Sci. Technol.** [S. l.], v. 27, n. 2, p. 325-336, 2005.

NARANG, S.; SAHAI, V.; BISARIA, V. S. Optimization of xylanase production by *Melanocarpus albomyces* IIS-68 In: Solid state fermentation using response surface methodology. **J. Biosci. Bioeng.** [S. l.], v. 92, p. 425– 427, 2001.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa energética**: caracterização de biomassa. Belém: Universidade Federal do Pará, 2007.

PANDEY, A. Solid state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 13, n. 2/3, p. 81-84, 2003.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresouce Technology**, Amsterdam, v. 74, p. 81-87, 2000.

PARK, Y. S.; KANG, S. W.; LEE, J. S.; HONG, S. I.; KIM, S. W. Xylanase production in solid-state fermentation by *Aspergillus niger* mutant using statistical experimental designs. **Appl. Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 58, p. 761-766, 2002.

RAHARDJO, Y. S. P.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: a review and perspectives. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 161–179, 2005.

RODRIGUES, A. M.; SANT'ANNA, E. S. Efeito do cloreto de sódio na produção de proteínas (*Saccharomyces cerevisiae*) em fermentação semi-sólida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 57-62, 2001.

RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F.; FARINAS, C. S.; BERTUCCI, V.; LEMO, V. A. Produção de complexos lignocelulíticos em substratos derivados de resíduos agroindustriais por fermentação semisólida. In: WORKSHOP DE BIOCATÁLISE E BIOTRANSFORMAÇÃO, 2008, Guarujá. **Anais ...** [S. l.: s. n.], 2008.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **J. Ind. Microbiological and Biotechnological**, v. 30, p. 279-291, 2001.

SILVA, J. P. A. **Estudo da produção do etanol por *Pichia stipitis* empregando hidrolisado de palha de arroz**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2007.

TEIXEIRA, L. B.; OLIVEIRA, R. F. de; FURLAN JUNIOR, J.; GERMANO, V. L. C. **Características químicas de composto orgânico produzido com lixo orgânico, caroço de açaí, capim e serragem**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. (Embrapa Amazônia Oriental. Comunicado técnico).

YANG, S. Q.; YAN, Q. J.; JIANG, Z. Q.; LI, L. T.; TIAN, H. M.; WANG, Y. Z. High-level of xylanase production by the thermophilic *Paecilomyces themophila* J18 on wheat straw in solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 15, p. 1794-1800, 2006.

12. APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Jose Dalton Cruz Pessoa

Alan Ribeiro dos Reis

INTRODUÇÃO

A produção média de frutos do açaizeiro entre 1990 e 2009, de acordo com o IBGE (IBGE, 2011), foi de 113.769 toneladas por ano, com um desvio padrão de aproximadamente 11,7%. A polpa, principal produto de comercialização, corresponde a apenas 15% da massa total do fruto, o restante corresponde ao resíduo formado por semente e borra. Realizando um cálculo simples, pode-se concluir que a agroindústria do açaí foi responsável por gerar em média 96.700 toneladas de resíduos por ano. Essa enorme quantidade de lixo orgânico, se não tratada de forma adequada, pode trazer malefícios à sociedade e ao meio ambiente.

Além de atender às questões ambientais, as soluções elegíveis para esse problema devem atender às escalas de oferta do resíduo e demanda da solução, às limitações de logística, e serem capazes de absorver uma provável valorização do resíduo. Até onde é possível avaliar neste momento, a utilização dos resíduos para geração de energia térmica atende razoavelmente esses requisitos. Ou seja, nesse caso, parte da biomassa que é retirada da floresta e transferida para o meio urbano sem fim definido seria, após as transformações necessárias, utilizada para a geração de energia no próprio meio urbano ou no meio rural. A proposta não é nova, mas este capítulo contribui com uma apresentação organizada de resultados próprios e da literatura que esperamos que forme uma argumentação plausível ao leitor, ajudando empreendedores a analisar a oportunidade de utilizar os resíduos da agroindústria do açaí como fonte de energia. A transformação de uma possível solução técnica em uma solução estruturada passa por duas etapas: o das especificações técnicas e pelo plano de negócio. Este capítulo contribui para as especificações técnicas quando persegue e detalha a resposta à seguinte pergunta: como concentrar e liberar a energia disponível nos resíduos da agroindústria do açaí?

Em outro capítulo, é analisado o potencial de produção da celulase (que pode ser usada na produção de combustível a partir de biomassa) usando resíduos da agroindústria do açaí. Aqui exploraremos uma tecnologia já madura: a da carbonização para produção de carvão vegetal.

IMPORTÂNCIA DO CARVÃO

O uso do carvão, tema deste texto, está intimamente ligado à criação do Brasil como país. Enfraquecida a chama da inovação e do empreendedorismo da época das grandes navegações, Portugal não tinha pessoas nem dinheiro para manter e justificar a posse de sua colônia, exceto por meio de um negócio muito lucrativo que incluísse a centralização do poder e mão de obra barata. Após as primeiras explorações e algumas tentativas de retorno menor, a produção de açúcar teve início na segunda metade do século XVI e começou a perder fôlego quase um século depois. A produção, concentrada na faixa litorânea, dependia da lenha como fonte de energia e dos animais de tração para transporte. Depois de décadas de exploração, as matas litorâneas não eram suficientes para fornecer o carvão necessário, forçando os senhores de engenho a buscar madeira a distâncias cada vez maiores, fomentando o negócio da pecuária que, para reduzir os conflitos com os agricultores, foi forçado pelo governo português a migrar para o interior, separando geograficamente os dois negócios que até hoje são importantes para o país (FURTADO, 2007).

Até 1972, a madeira representava a primeira fonte de energia do Brasil, superada em 1973 pelo petróleo, e em 1978 pela hidroeletricidade. Mesmo assim, em 1988, foram usados 114 milhões de metros cúbicos de madeira (67% da madeira usada para geração de energia no Brasil) para produção de 11 milhões de toneladas de carvão vegetal, a maior produção em comparação global. Deste montante 86,7% (7,8 milhões de toneladas) foram destinados à indústria siderúrgica (BRITO, 1990). Nessa época, 78% da matéria-prima usada na obtenção do carvão tinha origem na mata nativa.

De acordo com Uhlig et al. (2008), as biomassas (lenha e cana-de-açúcar) representaram, em 2005, 27% da oferta bruta de energia no Brasil, e, na década anterior, o consumo de lenha tinha permanecido praticamente inalterado. Especificamente naquele ano, a oferta de energia proveniente da lenha (12,9%), em relação ao total, foi praticamente igual à proveniente da energia hídrica (13,2%). Em 2005, o setor industrial consumiu 90,5% (8,7 milhões de toneladas) do carvão vegetal produzido no Brasil, utilizados para produção de ferro-gusa (84,9%), ferro-liga (10,1%) e cimento (4,4%). Naquele ano, o comércio de carvão vegetal movimentou 5,5 milhões de toneladas e 1,7 bilhões de reais.

Com técnicas modernas, é possível reduzir ou eliminar a fuligem e os voláteis tóxicos provenientes do processo de obtenção do carvão, e, com o incentivo adequado, utilizar apenas madeira de florestas plantadas como matéria-prima, o que tem o efeito de melhorar as condições de trabalho dos empregados do setor, sem contar que é uma fonte renovável de energia. Portanto, aplicando corretamente a tecnologia, a solução pode ser uma oportunidade de negócio sintonizada com as necessidades atuais de energia renovável, adequada à preservação do meio ambiente e socialmente justa.

CONCEITOS RELEVANTES

O carvão vegetal é obtido da madeira quando submetida ao processo de carbonização, ou pirólise, que consiste em aquecer a biomassa em atmosfera com baixo teor de oxigênio e temperaturas entre 300°C e 500°C. Nessas condições, a celulose, a hemicelulose e a lignina são fracionados, sendo parte das frações liberadas para a atmosfera na forma de voláteis. O que sobra é o carvão, caracterizado como um sólido com teor de carbono entre 65% e

80%, teor de cinzas entre 1% e 3%, teor de material volátil entre 20 e 35%, e poder calorífico inferior médio de 7.365 kcal/kg (30,8 MJ/Kg). Para atingir esses valores, o complexo de reações concentra, basicamente, carbono e expulsa oxigênio da madeira (INFOENER, 2012).

Brito e Barrichelo (1981) descrevem a evolução do processo de carbonização da retorta de madeira: no processo descrito pelos autores, o aquecimento até 200°C provoca a saída quase que exclusivamente de vapor d'água. Entre 270°C e 300°C, formam-se reações exotérmicas caracterizadas por forte desprendimento de gases como ácido acético, álcool metílico, frações leves de alcatrão e gases combustíveis. No intervalo de 300°C a 600°C, ocorre uma diminuição do volume de gases produzidos. Neste intervalo, o principal constituinte dos gases é o alcatrão. Acima de 600 °C, inicia-se a fase de dissociação do carvão, reduzindo consideravelmente seu poder calorífico. Os autores também discriminam os tipos de carvão de acordo com sua aplicação: carvão para uso doméstico (obtido a baixas temperaturas, entre 350°C e 400°C); carvão metalúrgico (com pelo menos 80% de carbono, obtido a pelo menos 650°C); carvão para gasogênio (onde os critérios de caracterização são menos estritos que do carvão metalúrgico); carvão ativo (muito poroso); carvão para a indústria química (pureza e boa reatividade química) e outros usos (e.g. indústria de cimento, que requer um produto pulverizado).

O Poder Calorífico é a quantidade de calor produzida pela combustão completa de uma unidade de massa do combustível. O calor liberado pela combustão de uma unidade de massa do combustível em um volume constante, com toda água condensada, é definido como Poder Calorífico Superior (PCS). O Poder Calorífico Inferior (PCI) é o calor liberado pela combustão de uma unidade de massa do combustível nas mesmas condições, mas com a água permanecendo no estado de vapor. Portanto $PCI = PCS - \text{entalpia de vaporização da água}$. Outra unidade muito útil é a Tonelada Equivalente de Petróleo (TEP), que é a massa (em toneladas) do combustível que produz a mesma energia que uma tonelada de petróleo cru (de composição pré-definida, aproximadamente 42 gigajoules, em torno de 10 megakcal).

INSTRUMENTAÇÕES PARA BRIQUETAGEM E PIRÓLISE

Ao sair da despulpadora, a semente de açaí absorveu um percentual pequeno de água (PESSOA; SILVA, 2007), mas sua superfície está encharcada graças à capilaridade entre os monostelos¹ e a semente. Dessa forma, o volume relativamente grande (algumas toneladas) de frutos processados diariamente em uma unidade industrial contém um percentual de água não desprezível que interfere no rendimento do processo de queima se esse resíduo for lançado diretamente no forno. A solução mais econômica é secá-lo ao sol, como nos antigos terreiros de café. Após a remoção da água de superfície, a semente ainda contém um percentual de água da ordem de 10% (m/m) que ainda reduziria a eficiência da combustão. Essa água também pode ser retirada em forno rotativo. Depois disso, o caroço está pronto para queima nas melhores condições *in natura*. De acordo com a composição da biomassa, a combustão pode gerar mais ou menos resíduo sólido, que deverá ser retirado periodicamente do forno durante sua manutenção.

Outra alternativa é concentrar a energia disponível na biomassa do caroço por meio do

¹ Ver capítulo sobre a anatomia do fruto.

processo de pirólise², que tem a vantagem de reduzir para 30% ou 40% a massa original, diminuir o resíduo da queima e o custo do transporte, e aumentar a eficiência da combustão. A semente seca também pode ser remodelada em outro formato para adequar-se a mercados específicos que preferem utilizar pó ou briquetes de diferentes tamanhos e formatos. Para dar nova forma à biomassa (briquetagem), são necessárias duas etapas básicas após o secamento: trituração e compactação. São apresentados a seguir os princípios de funcionamento de algumas instrumentações, sem considerar as especificações para uso industrial.

SECAGEM

A forma de secagem mais barata e comumente utilizada é a secagem natural, onde a biomassa é espalhada sobre o solo. Durante a secagem, a pressão de vapor d'água do ar que circunda os caroços tende a aumentar, comprometendo a eficiência do processo. Para reduzir este efeito, é necessário garantir a renovação do ar, estocando o material em lugar arejado, pois quanto maior o deslocamento do ar mais rápida será a secagem. Para garantir a secagem homogênea dos caroços, as pilhas devem ser revolvidas, forçando a circulação do ar por todo o material. A exposição direta à radiação solar promove um sobreaquecimento em relação à temperatura ambiente de até 22°C durante os períodos de insolação máxima, intensificando a secagem (COSTA, 2007).

O uso de ar quente aumenta o rendimento do processo, reduzindo o tempo de detenção de cada lote a ser seco. Como opções de métodos de secagem a ar quente, podem ser citados: estufas com circulação natural ou forçada do ar (processo em batelada), secador de tambor rotativo (processo contínuo) e secador com transportador de correia de fluxo equicorrente ou contracorrente (processo contínuo).

TRITURAÇÃO

A trituração, ou moagem, aumenta a relação área/volume da amostra com pelo menos três implicações interessantes. A primeira é que aumenta o fluxo de oxigênio, facilitando a oxidação (i.e. a combustão) do material. Essa característica é conveniente nos casos em que o combustível é insuflado diretamente no forno. A segunda característica é a redução de volume do lote, o que pode ter implicações logísticas. A terceira permite a reformatação da amostra por meio da compressão no molde desejado.

O processo de trituração pode ser feito de diversas maneiras: compressão, impacto, abrasão e corte, por via seca ou úmida. Em processos de via seca, a matéria-prima passou anteriormente por secagem até atingir a umidade adequada. Já por via úmida, pode-se utilizar o insumo com sua umidade natural.

A energia necessária para trituração ou moagem de um material é inversamente proporcional à granulometria desejada. Quando se deseja dimensões bastante reduzidas há aumento considerável do tempo de detenção do material no interior da câmara de trituração ou mesmo a necessidade de repassar o material pela câmara. Em alguns casos, os moinhos podem ser dispostos em série para evitar o tempo de espera para o

2 Reação a alta temperatura em atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio.

repasso. Alguns dos tipos mais comuns de moinhos foram listados a seguir:

- Moinho de Martelo – Martelos rotativos esmagam e trituram o material por choques mecânicos.
- Moinho de Bolas e Moinhos de Barras – Esferas ou barras, soltas no interior do tambor rotativo; ao se chocarem contra o material (caroço de açaí) provocam sua redução de tamanho.
- Moinho de Facas - O movimento (rotativo) da faca empurra a biomassa para o canal onde estão as facas e as contra-facas (fixa). Nesse canal, a biomassa é triturada por desbaste.

PRENSAGEM E BRIQUETAGEM

A prensagem é um processo de adensamento do material, e portanto da energia, que reduz o volume da carga e facilita o transporte, permitindo a formatação do material (normalmente em geometria cilíndrica), o que ajuda a organização do estoque.

A eficiência da densificação da biomassa depende de quatro grandezas: a granulometria da amostra, a temperatura, a pressão aplicada e o teor de lignina. Em temperaturas próximas a 250°C a lignina entra no estado plástico aderindo às partículas ao redor. Quando a temperatura volta ao valor ambiente, o material torna-se rígido e fácil de ser manuseado e transportado. O problema é que nem toda biomassa tem lignina suficiente para permitir a aglutinação. Nesse caso, pode-se usar um aglutinante, como o alcatrão obtido na pirólise. Entretanto, entre as especificações de um processo eficiente está a minimização do consumo de energia e do custo, por isso procura-se evitar o uso de aglutinante quando possível.

São usados basicamente dois métodos de briquetagem. (1) No processo de extrusão, a biomassa triturada é transportada por uma rosca cônica e pressionada contra a abertura que molda o briquete. (2) No processo de impacto, o material é pré-comprimido por uma rosca e em seguida forçado a passar por uma passagem cônica por meio de um pistão. Em estudo realizado na República Dominicana, Svenningson (1987) avaliou os dois métodos e listou vários fatores que devem ser levados em conta na escolha de um ou outro método, como custo operacional, facilidade de manutenção entre outros, mas na situação estudada o autor concluiu que a briquetadeira por pistão apresentou melhor desempenho.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS GRANULADAS

As sementes de açaí foram moídas e separadas em quatro lotes de acordo com a faixa granulométrica: 1,0 mm – 0,8 mm; 0,8 mm – 0,5 mm; 0,5 mm – 0,212 mm e abaixo de 0,212 mm. Após a moagem, foram levados ao forno a uma temperatura de 105°C por um período de 24h. Após a secagem, as amostras foram embaladas a vácuo, conservando assim a baixa umidade para realização dos testes seguintes.

Na preparação dos briquetes, foi utilizada uma prensa hidráulica com molde cilíndrico, em alguns ensaios envolto por manta térmica.

DESCRIÇÃO DOS RESÍDUOS

A BORRA

Material particulado de coloração predominantemente púrpura devido à presença de antocianinas contidas no parênquima fenólico. É formado principalmente pelo esqueleto de células esclerenquimáticas e parte das fibras que envolvem a semente, mas também por pedaços de células da epiderme e do parênquima fenólico. A borra representa cerca de 3,13% da matéria seca dos resíduos da agroindústria (TOWNSEND et al., 2001) e algumas de suas características podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da borra.

Composição	Teor [%]
Extrato Etéreo	3,2
Extratos não Nitrogenados	1,0
Proteína Bruta	5,2
Cinzas	3,0

Fonte: Adaptado de Townsend et al. (2001) e Martins et al. (2009).

O CAROÇO INTEIRO E SUAS FIBRAS

O fruto do açaizeiro é uma baga, ou seja, possui um pericarpo formado por um epicarpo, um mesocarpo e um endocarpo carnoso contíguo à semente. Despolpando o pericarpo, sobra o que chamamos de caroço, o maior subproduto da agroindústria do açaí. É formado pela união do endocarpo e do endosperma sólido, de coloração branca, e rico em celulose e hemicelulose. O caroço é recoberto por fibras (monostelos) originadas no interior da semente (Figura 1).

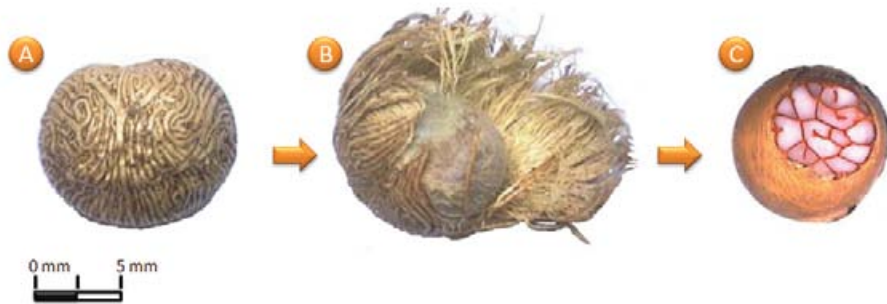


Figura 1. a) Monostelos envolvendo o caroço; b) Monostelos parcialmente retirados, expondo o caroço; c) Caroço com corte revelando o endosperma. Adaptado de Ribeiro (2010).

O armazenamento do caroço de açaí é favorecido por sua forma esférica e tamanho reduzido com o valor do raio variando entre 5 e 10 mm. Compacto, apresenta alta resistência mecânica a esforços de compressão, chegando a resistir a uma carga de até 116,2 kgf (testes realizados com 10 repetições em instrumento para ensaios mecânicos da marca EMIC modelo DL3000).

CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

CURVA DE SECAMENTO DO CAROÇO

O controle de umidade da biomassa é de grande importância para garantir um bom rendimento do processo de queima. Com o intuito de reduzir a umidade, a secagem é a primeira etapa de preparação para a maioria dos processos de aproveitamento energético. Com o intuito de conhecer a curva de secamento do caroço de Açaí, foram feitas duas análises de secagem por um período de 24 horas. Para isso, foram separados 4 lotes de caroços com 200g cada. A temperatura do forno (EDGCON 3P – 7000) foi de 110°C para os lotes A e B e de 125°C para os lotes C e D. As curvas são apresentadas na Figura 2, onde cada ponto corresponde à média de dois lotes. O secamento apresenta um comportamento exponencial nas duas temperaturas, para o que são propostos os seguintes modelos teóricos:

- Para secamento a 110°C: $Y=8,2e^{(-x/20,4)}+16,6e^{(-x/1,5)}$; $R^2 = 0,99976$
- Para secamento a 125°C: $Y=15,1e^{(-x/0,7)}+10,1e^{(-x/5,8)}$; $R^2 = 0,99968$

Pode-se concluir também que o tempo para a retirada da metade da carga hídrica em um lote de caroços inteiros é de aproximadamente 2,5 horas em ambas as temperaturas. Contudo, para retirar 90% da água do caroço, a temperatura de secamento é mais importante. Na temperatura maior (125°C), são necessárias 13 horas, enquanto que a 110°C esse tempo ultrapassa as 24 horas do ensaio.

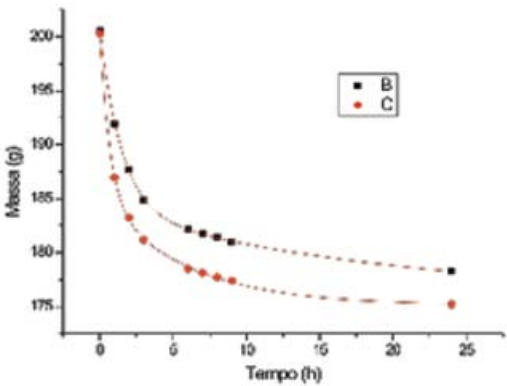
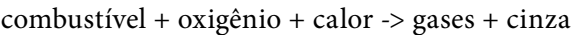


Figura 2. Linha de tendência da média dos pontos obtidos nos testes para as duas temperaturas.

ANÁLISE ELEMENTAR E COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Para entender a importância de medir os teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre no resíduo, lembremos que a queima do resíduo é uma reação de oxido-redução, em que o oxigênio reage com os elementos do combustível, gerando gases e resíduos sólidos:



Os gases que serão produzidos dependem do conteúdo do combustível. Espera-se que ele tenha uma alta concentração de carbono para gerar muito calor, e hidrogênio para favorecer as reações de oxidação. É desejável também que ele tenha baixos teores de Nitrogênio e Enxofre para reduzir ou impedir a produção de gases tóxicos como SO, SO₂, NO, NO₂ e NO₃. Por isso, medimos o conteúdo CHNS (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre) da semente moída.

Para a realização dessas medidas, foram utilizadas amostras com granulometria menor que 0,212mm, preparadas como descrito anteriormente. As medidas foram feitas no Laboratório de Análises Químicas da USP, *Campus* São Carlos, utilizando o equipamento da marca CE Instruments modelo-1110 sob a supervisão do Dr. Paulo Jorge Marques Cordeiro. Os resultados revelaram os seguintes conteúdos:

Carbono: 50,62% ± 0,30%

Hidrogênio: 6,868% ± 0,093%

Nitrogênio: 0,703% ± 0,015%

Enxofre: 0,45% ± 0,53%

Em revisão bibliográfica sobre tecnologia e economia do briquete de madeira, Gentil (2008) reuniu dados de análise elementar equivalentes aos valores acima. Para madeiras não-resinosas, os valores médios são de 50,8% para carbono e 6,4% para hidrogênio, valores próximos aos do açaí. Para as madeiras resinosas, a média de carbono é um pouco maior: 52,9% de carbono e 6,3% de hidrogênio. No mesmo trabalho, o autor apresenta a análise macromolecular média da madeira, com teor de celulose de 40% a 45%, hemicelulose de 25% a 30%, e lignina de 25% a 35%.

Altman (1956) fez a mesma análise para a semente de açaí, obtendo teores menores de celulose (34,41%), menos da metade de hemicelulose (12,26%) e um terço de lignina (7,72%). Em trabalho mais recente, entretanto, Rodríguez-Zúñiga et al. (2008) obtiveram valores um pouco diferentes: 53,20% para celulose, 12,26% para hemicelulose e 22,30% para lignina. Ambos os autores mediram o teor de proteínas do caroço de açaí, informação relevante nas aplicações do resíduo como matéria-prima de ração animal. Os valores de 4,34% para o primeiro autor e 5,2% para o segundo podem ser interpretados como equivalentes, considerando a variabilidade natural do objeto de pesquisa.

TEOR DE VOLÁTEIS

Os voláteis, no contexto deste capítulo, são as substâncias liberadas na forma de gás durante a queima do combustível. Para quantificar o teor de materiais voláteis presentes no caroço moído e seco, foi adotado procedimento baseado no roteiro proposto pela NBR 8112 - Determinação do teor de materiais voláteis do carvão vegetal (ABNT, 1986).

As amostras foram retiradas do lote com granulometria igual ou inferior a 0,212 mm. Foi inserido aproximadamente 1,0 g de amostra em um cadinho de porcelana marca Chiarotti - Mod. A-53. Os valores da massa do cadinho vazio e cadinho com amostra foram coletados utilizando uma balança analítica da marca Mettler - Mod. AE 200. Após a pesagem, o cadinho foi levado ao forno (marca EDGCON 3P - Mod.7000) pré-aquecido a 900 °C, ficando 3 minutos em frente ao forno com a porta aberta e mais 3 minutos no interior do forno. Em seguida, o cadinho foi colocado no interior de um dessecador para resfriamento. Após o resfriamento, o cadinho com as cinzas foi novamente pesado e o valor da massa anotado. Este teste foi realizado em triplicata. O valor obtido para o teor de voláteis do caroço seco e moído, com granulometria igual ou inferior a 0,212mm foi de 87,107%% ± 1,048%.

TERMOGRAVIMETRIA

Ao estudarmos a curva de perda de massa em função do aumento da temperatura, é possível gerar informações que sustentem a escolha da temperatura ideal de carbonização. As curvas ‘termogravimétricas’ apresentadas nas Figuras 3 e 4 foram obtidas de sementes moídas (como descrito anteriormente) a partir de amostras com aproximadamente 10,0mg, utilizando o modelo Q500 da TA Instruments. Os parâmetros do experimento incluem a razão de aquecimento de 10°C·min⁻¹ e fluxo de 30 mL·min⁻¹ de ar sintético ou nitrogênio.

A atmosfera em torno da amostra altera o resultado termogravimétrico: em atmosfera reativa como o ar, as reações de óxido-redução são possíveis e pode ocorrer a queima do material; em atmosfera não-reativa, a perda de massa computa a degradação de moléculas maiores e a volatilização de algumas substâncias. A queima nesse caso se limita à eventual fração de oxigênio retido na amostra.

A análise das curvas de perda de massa em função da temperatura se torna mais fácil quando observada sua derivada primeira. A Figura 3, relativa à degradação em ar sintético por exemplo, mostra 4 picos. O primeiro indica a vaporização da água contida na amostra. O segundo e o terceiro, equivalentes a um longo declive da curva, indicam a degradação da lignina, da celulose e da hemicelulose. Finalmente, os compostos mais termorresistentes são queimados a partir da inflexão indicada no quarto pico. Depois de tudo isso, resta 1,5% de cinzas, estando na faixa considerada satisfatória (entre 0,5% e 2,0%).

Em atmosfera de nitrogênio (Figura 4), observa-se também a perda de 5% de água, e a decomposição da hemicelulose e quebra de ligações da celulose indicada pelo pico em 300°C. A terceira variação de massa ocorreu a partir de aproximadamente 370°C devido à decomposição final da celulose e da lignina.

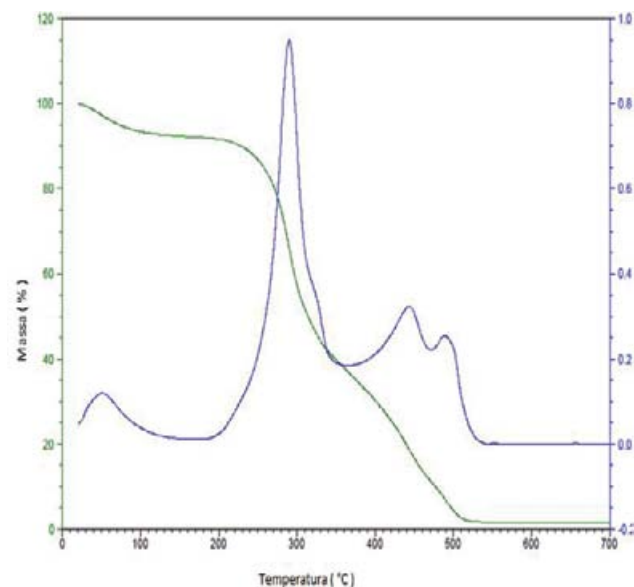


Figura 3. Queima da semente de açaí moída com granulometria menor ou igual a 0,212mm, em atmosfera de ar sintético.

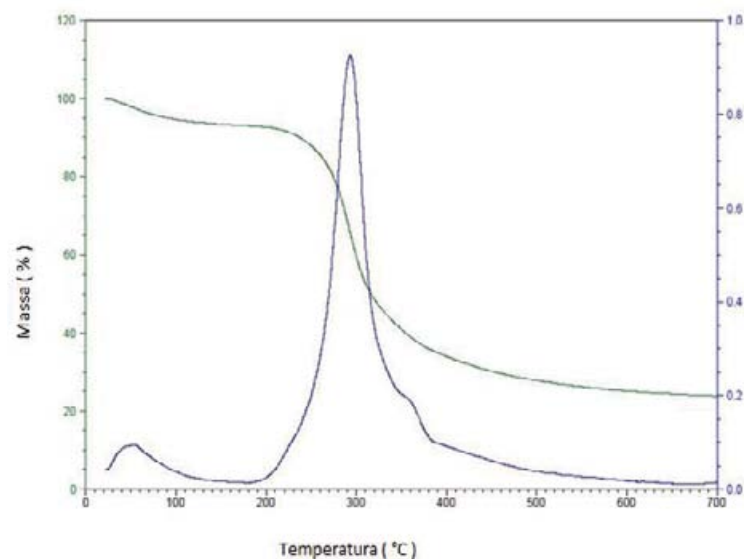


Figura 4. Queima da semente de açaí moída com granulometria menor ou igual a 0,212mm, em atmosfera de nitrogênio.

BRIQUETES

A briquetagem é uma opção para a produção de biomassa adensada para geração de energia térmica a partir da queima. As principais diferenças entre pélete e briquete estão relacionadas às dimensões e processos de fabricação. O comprimento do briquete pode variar de 40 mm a 400 mm com diâmetro entre 40 mm e 100 mm. O pélete³ possui dimensões menores quando comparadas ao briquete, apresentando diâmetros entre 4 mm e 18 mm e comprimentos de até 40 mm (BEZZON, 1994; DIAS, 2002). Em ambos os casos, a biomassa adensada é obtida por extrusão, diferenciando-se quanto à forma de compactação. Para produção de péletes, o material é forçado a passar por uma matriz de múltiplos furos através da ação de uma rosca sem fim. Já os briquetes são forçados a passar por uma matriz de furo único pela ação de um pistão ou de uma rosca. Em ambos os casos a matriz pode ser aquecida a uma temperatura entre 170°C e 250°C, devendo ser evitadas temperaturas acima de 250°C, por promoverem a degradação da lignina.

A lignina presente na semente triturada, por ser um polímero termoplástico, começa a escoar após o aquecimento sob temperaturas superiores a 170°C, passando a atuar como agente aglomerante. Ao se solidificar na superfície, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica, também cria uma barreira à umidade, justificando a não utilização de produtos aglomerantes como cola, resina, cera ou amido (GENTIL, 2008) na manufatura do briquete.

MASSA ESPECÍFICA

Medimos a massa específica (massa/volume) da semente moída com o seguinte procedimento: as amostras foram retiradas de um dos lotes descritos acima com granulometria igual ou inferior a 0,212 mm, para preencher um becker da marca Satélite (mod. HS100 com capacidade 10 ml e massa 11,250g), tomando cuidado para compactar o mínimo possível a amostra ao depositá-la. A massa do becker foi então medida em balança analítica da marca Marte (mod. AL 500). Esse procedimento foi realizado em triplicata. Com esse procedimento, obteve-se a massa específica da semente seca e moída, com granulometria igual ou inferior a 0,212mm: $0,610\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} \pm 0,042\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Para a granulometria de 0,5mm obteve-se $0,481\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} \pm 0,001\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, e para 1,0mm o valor foi de $0,680\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} \pm 0,008\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

A densidade de um pó, especialmente com baixa granulometria, é muito sensível à pressão aplicada. Os valores acima são uma referência inicial em aplicações onde a massa total é relevante, como em logística, ou naquelas em que a diferença de densidade é o fator de separação dos materiais, como nos tanques de decantação.

CURVA DE COMPACTAÇÃO

Para estimar a pressão ideal de compactação do pó no processo de manufatura de briquetes, as amostras foram moídas como descrito acima, utilizando um moinho de facas até atingir granulometria menor ou igual a 0,212mm, como detalhado anteriormente.

³ Massa comprimida, de tamanho pequeno e muitas vezes redonda.

Depois de serem moídas as amostras, foram colocadas em molde cilíndrico com diâmetro interno de 13 mm para serem prensadas com ajuda de uma prensa hidráulica com capacidade para 15 toneladas. A massa média de cada amostra foi de 1g (+/- 0,6%). Para a compactação, foram utilizadas pressões entre 4 ton e 14 ton, sendo que, após a prensagem, as amostras foram pesadas com ajuda de uma balança analítica e medidas suas dimensões com um paquímetro para o cálculo do volume e densidade ($D=Massa/Volume$) da amostra. A pressão foi calculada dividindo a força aplicada pela área transversal do molde (Figura 5).

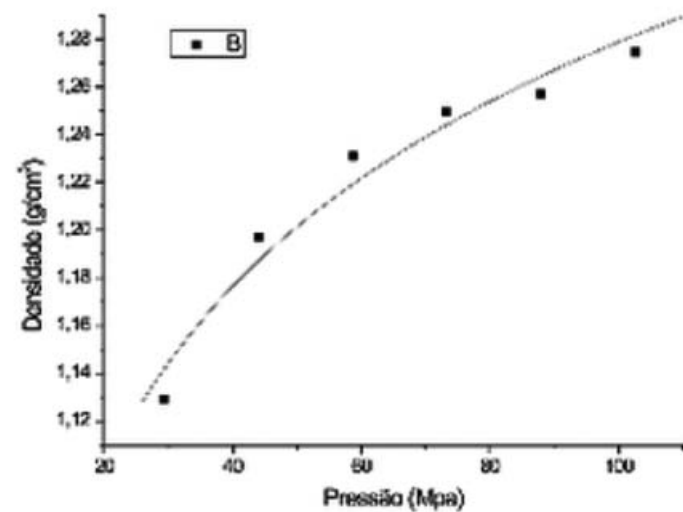


Figura 5. Gráfico característico da relação entre Densidade x Pressão para a semente de açaí moída (granulometria menor ou igual a 0,212mm). Transformando o eixo da Pressão nos seus valores logarítmicos, a função da densidade pode ser assim escrita como uma reta: $Y=0,7641+0,25748 \log(x)$; $R^2 = 0,981$.

Não se observou formação de trincas perpendiculares (laminação) à direção de aplicação de carga dos corpos de prova, indicando que na faixa até 100 MPa o corpo de prova se mantém íntegro. Apesar de não conclusiva, a curva sugere que a partir de 70 MPa a taxa de variação da densidade tende a diminuir com a pressão aplicada. Por isso escolhemos, arbitrariamente, a pressão de 88 MPa (correspondente a 12 T de carga aplicada para o molde utilizado) para a confecção dos corpos de prova para o ensaio mecânico dos briquetes.

RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS BRIQUETES

Foram preparados quatro lotes de briquetes com 8% de umidade, sendo cada lote formado por 10 briquetes. Os briquetes foram moldados com comprimento de 35mm e diâmetro de 14mm, a partir de amostras com granulometria menor ou igual a 0,212mm, como descrito

anteriormente, sem aglutinante. A metade de cada lote (5 briquetes) foi levada ao forno EDGCON 3P – 7000 à temperatura de 180°C por 24h. Posteriormente, os briquetes foram submetidos a testes de resistência à compressão longitudinal e radial, e resistência à flexão bi-apoiada, com o equipamento de testes mecânicos EMIC modelo DL-3000. Com este equipamento, foi possível determinar o ponto de ruptura dos briquetes, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Força de ruptura de briquetes submetidos ou não a tratamento térmico. Os briquetes, com comprimento de 35mm e diâmetro de 14mm, foram moldados a partir de sementes de açaí moída (granulometria menor ou igual a 0,212mm)

Tratamento	Resistência à compressão axial (Ca) [kgf]	Resistência à compressão radial (Cr) [kgf]	Resistência à flexão bi-apoiada (F _{ba}) [kgf]
Sem aquecimento	259,4	4,8	0,1
Com aquecimento (180°C)	309,2	31,7	2,2

Em relação ao ponto de aplicação da força, os briquetes são mais frágeis para forças aplicadas no centro, perpendicular ao eixo maior, quando apoiado nas suas duas extremidades. Como era de se esperar, o aquecimento a 180°C por 24 horas endureceu o brique, conferindo-lhe resistências de 1,2 vezes (compressão radial) a 22 vezes (flexão bi-apoiada) maior. O brique sem tratamento apresenta resistências relativamente baixas (especialmente ao longo do raio), o que inviabiliza seu transporte em escala comercial, mas em embalagens e empilhamentos adequados o brique tratado não apresenta limitações tão estritas. De acordo com os dados da Tabela 2, os briquetes seriam mais bem preservados contra fraturas mecânicas se armazenados na posição vertical, de preferência em embalagens de papelão ou equivalentes.

PÉLETES E CARVÃO

Brito et al. (1982) explica que há três métodos para se expressar a densidade do carvão vegetal: a densidade a granel, a densidade aparente e a densidade verdadeira. Para os caroços de açaí, a densidade a granel corresponde à razão de um volume pré-definido de

sementes de açaí dividido por sua massa, enquanto que a densidade aparente seria muito parecida com a densidade verdadeira e corresponderia à densidade da semente. Segundo Carvalho & Nakagawa (2000), as sementes de maior tamanho, ou as que apresentam maior densidade, são as que foram melhor nutridas durante seu desenvolvimento. Ou seja, sementes provenientes de áreas de cultivo com adubação tendem a ser mais densas, com maior concentração de carbono e, portanto, fornecerem carvão com maior poder calorífico. Luczynski (2008) mediu a densidade a granel usando a norma NBR 6922/81 e encontrou o valor de 723,15 kgm³ (0,723g.ml⁻¹).

CAPACIDADE DE CARGA DO CARVÃO DA SEMENTE DE AÇAÍ

A resistência à compressão dos péletes de açaí foi realizada na Embrapa Instrumentação, em São Carlos, SP, em ensaios com 10 repetições utilizando instrumento para ensaios mecânicos da marca EMIC modelo DL3000. As sementes carbonizadas apresentam resistência a esforços de compressão de 7,2 kgf para carvões obtidos a 300°C, 2,6 kgf para carvões obtidos a 400°C e 2,3 kgf para carvões obtidos a 500°C, indicando que a resistência diminui em uma tendência exponencial com a temperatura de carbonização. Por outro lado, o armazenamento do pélete é favorecido por sua forma esférica, tamanho reduzido e resistência mecânica. Além disso, Uhlig e colaboradores (2008) indicam que a sustentabilidade da produção de ferro-gusa a partir de carvão vegetal está comprometida devido à forte dependência com o carvão proveniente de florestas nativas, o que poderia ser mitigado com o uso de péletes de açaí.

PODER CALORÍFICO

A tabela 3 representa o Poder Calorífico Superior (PCS) de diferentes biomassas comparadas à semente de açaí não carbonizado e carbonizado em diferentes temperaturas.

Tabela 3. Poder Calorífico Superior (PCS) de diferentes biomassas, sendo que a semente de açaí (SA) carbonizada a 500°C foi a que apresentou o maior valor. São usadas as seguintes siglas para as biomassas: SA - Semente de açaí; CSA - Carvão da Semente de Açaí; CCB - Casca da semente da Castanha-do-Brasil; OCB - Ouriço da Castanha-do-Brasil

Num	Biomassa	PCS (Kcal.Kg ⁻¹)
1	SA (100%)	4.275
2	CCB (100%)	4.278
3	SA (50%) + OCB (50%)	4.297
4	SA (50%) + CCB (50%)	4.308
5	SA (33,34%) + CCB (33,33%) + OCB (33,33%)	4.316
6	OCB (100%)	4.359
7	SA (100%) - queima incompleta	5.255
8	SA (100%) - 300°C	6.352
9	SA (100%) - 400°C	7.210
10	SA (100%) - 500°C	7.691

Quirino et al. (2005) apresentam o Poder Calorífico Superior de 240 espécies florestais. Das espécies listadas, a de menor poder calorífico foi a *Eriotheca globosa* (Puba colorada) com 3.888 Kcal.kg⁻¹ e a de maior valor foi a *Mezilaurus itauba* (Itaúba) com 5.263 Kcal.kg⁻¹. De acordo com os dados da Tabela 3, a semente de açaí apresentou valor intermediário de 4.275 Kcal.kg⁻¹. Na forma de carvão, a semente de açaí mostrou o maior valor de PCS. Vale et al. (2002) mediram o Poder Calorífico Superior do carvão obtido de *Eucalyptus grandis* em diferentes temperaturas de carbonização e obtiveram: a 300°C, PCS = 6.648 Kcal.kg⁻¹; a 400°C, 7.261 Kcal.kg⁻¹; e a 500°C, 7.604 Kcal.kg⁻¹. Esses dados mostram o aumento da concentração energética em função da temperatura de carbonização e também o rendimento, um pouco superior do carvão da semente de açaí, cujo PCS é de 7.691 Kcal.kg⁻¹ a 500°C.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES GERAIS

A resistência mecânica do pélete de açaí é menor que a do briquete, e cai exponencialmente entre 300°C e 500°C (temperaturas de carbonização), entretanto seu poder calorífico aumenta 21% na mesma faixa de temperatura. Apesar de não ter uma resistência excepcional, o pélete requer embalagens flexíveis mais baratas para o transporte, apresentou a maior concentração energética das biomassas comparadas e dispensa a etapa de formatação, o que reduz o custo de produção. O pélete também tem um maior leque de aplicações, podendo ser usado quando se requer um produto pulverizado como na indústria de cimento.

Referências

- ALTMAN, R. F. A. O Caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) **Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte**, Belém, PA, v. 31, p. 109-111, 1956.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986. 5 p.
- BEZZON, G. **Síntese de novos combustíveis sólidos a partir de resíduos agroflorestais e possíveis contribuições no cenário energético brasileiro**. 1994. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1994.
- BRITO, J. O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. **Documentos Florestais**, Piracicaba, n. 9. p. 1-19, maio, 1990.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da amazônia. **IPEF**, Piracicaba, v. 2, n. 5, p. 1-25, 1981.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G.; MURAMOTO, M. C.; COUTO, H. T. Z. do. **Estimativa da densidade a granel do carvão vegetal a partir de sua densidade aparente**. Piracicaba: IPEF, 1982. (Circular Técnica, 150).
- CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. **Sementes**: ciência, tecnologia e produção. 4. ed. Jaboticabal: FUNEP, 2000. 588 p.
- COSTA, E. C. **Secagem Industrial**. São Paulo: Editora Blücher, 2007. 178 p.
- DIAS, J. **Utilização da biomassa: avaliação de resíduos e utilização de pellets em ldeiras domésticas**. 2002. Tese (Doutorado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2002.
- FURTADO, C. **Formação econômica do Brasil**. 34a ed. São Paulo: Companhia das letras, 2007.
- GENTIL, L. V. B. **Tecnologia e Economia do Briquete de Madeira**. 2008. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.
- IBGE. **Sistema IBGE de recuperação automática de dados SIDRA: Tabela 289: Quantidade produzida na extração vegetal por tipo de produto extrativo: Produção de açaí de 1990 a 2009**. 2011. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=18&i=P&c=289>>. Acesso em: 15 out. 2011.

INFOENER. **Carvão vegetal no Brasil**. Disponível em: http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_carvao.asp. Acesso em: 1 fev. 2012.

- LUCZYNSKI M. **Estudo da viabilidade econômica para a utilização da semente da Euterpe oleracea Mart. (açaí) como recurso energético**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.
- MARTINS, M. A.; PESSOA, J. D. C.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação termogravimétrica de resíduos da agroindústria do açaí (*euterpe oleracea* mart.). **Rev. Bras. Fruticultura**. [S. l.], v. 31, p. 3, 2009.
- PESSOA, J. D. C.; SILVA, P. V. da S. Açaí (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake during storage and pre-processing. **Fruits**, Paris, v. 62, n. 5, p. 295-302, 2007.
- QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e materiais lignino-celulósicos. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 89, p. 100-106, 2005.
- RIBEIRO, G. V. **Morfoanatomia do fruto de açaí em função do teor de água utilizando microscopia óptica e microtomografia de Raios-X**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F.; FARINAS, C. S.; BERTUCCI, V.; LEMO, V. A. Produção de complexos lignocelulíticos em substratos derivados de resíduos agroindustriais por fermentação semisólida. In: WORKSHOP DE BIOCATALISE E BIOTRANSFORMAÇÃO, 2008, Guarujá. **Anais ...** [S. l.: s. n.], 2008.
- SVENNINGSOON, P. Biomass briquettes in the Dominican Republic. Part II: Technical analysis. **Biomass**, London, v. 13, n. 4, p. 275-291, 1987.
- TOWNSEND, C. R.; COSTA, N. L.; PEREIRA, R. G. A. P.; SENGER, C. C. D. **Características Químico-Bromatológicas do caroço de açaí**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura e do abastecimento, 2001. 5 p. (Comunicado Técnico, n. 193).
- UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista Brasileira de Energia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 67-85, 2008.
- VALE, A. T. do; ABREU, V. L. S.; GONÇALEZ, J. C.; COSTA, A. F. da. Estimativa do poder calorífico superior do carvão vegetal de madeiras de *Eucalyptus grandis* em função do teor de carbono fixo e do teor de materiais voláteis. **Brasil florestal**, Brasília, DF, n. 73, p. 47 - 52, 2002.

APLICAÇÕES

13. USO POTENCIAL DO AÇAÍ COMO CONTRASTE EM EXAMES DE RESSONÂNCIA

*Tiago Arruda Sanchez
Dráulio Barros de Araújo*

INTRODUÇÃO

A imagem por Ressonância Magnética Nuclear, do inglês *Magnetic Resonance Imaging* (MRI), tornou-se uma das principais técnicas de diagnóstico clínico nos últimos anos. Exames por MRI apresentam custo elevado, porém são procedimentos que não expõem os pacientes a riscos, como outros métodos, além de produzir imagens de alta resolução e contraste. Entretanto, seu uso na avaliação do trato gastrointestinal (GI) é relativamente recente e sua implementação rotineira permanece restrita. Muito embora o contraste da MRI possa ser manipulado pela implantação de diferentes sequências de pulso, a necessidade de gerar opacidade na cavidade abdominal, para a diferenciação precisa dos tecidos do trato GI, torna imperativa a utilização de agentes de contraste orais. Em geral, um agente de contraste é considerado ideal quando apresenta boa aceitação digestiva, distribuição uniforme no lúmen intestinal, atoxidade, pouco estímulo peristáltico, bom paladar, brilho inalterado à medida que se dilui ao longo do trato GI e, se possível, baixo custo. Muitas soluções poderiam ser utilizadas para gerar contraste, baseadas em íons de metais pesados como o Gadolínio (III), Manganês (II), Manganês (III), Ferro (III) e Cobre (II) (WANG et al., 2001; RUNGE, 1992; OKSENDAL et al., 1991; RINCK et al., 1991; JOHNSON et al., 1996; LÖNEMARK et al., 1989; BACH-GANSMO et al., 1993). Ainda que vários desses agentes sejam comercialmente acessíveis, é comum o fato de eles apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos. Desse modo, a busca por agentes de contraste naturais tem se tornado crescente. Dentro desse cenário, o Açaí aparece como alternativa interessante. Além de ser natural e barato, ele é alimento saboroso e nutritivo, do qual não se espera toxidade ou qualquer efeito colateral. Sua comercialização é viável no mercado brasileiro, além de já ser exportado aos Estados Unidos e Europa. As imagens por MRI correspondem às medidas dos sinais de ressonância magnética para

diferentes regiões do corpo humano, formando um mapa da intensidade de brilho em cada pixel da imagem. Usualmente, o valor absoluto dessa medida não é importante, o que importa é a habilidade de detectar diferenças no sinal entre dois tecidos distintos. Além disso, a MRI é extremamente versátil, o que é uma das suas grandes vantagens sobre outras técnicas de imagens médicas. Em imagens por Tomografia Computadorizada, por exemplo, a geração dos contrastes está fundamentada em uma única propriedade física, que representa a capacidade do tecido de absorver mais ou menos radiação. Por outro lado, na MRI o contraste pode estar baseado em várias características físicas dos tecidos biológicos como os tempos de relaxação T_1 e T_2 , a densidade de prótons (DP), fluxo, dentre outras.

Em cada tipo de imagem de MRI, os parâmetros da sequência utilizada no equipamento de MRI possibilitam alterar o contraste da imagem. Porém, há ocasiões em que as diferenças intrínsecas dos tecidos não são suficientes para gerar contrastes necessários entre os tecidos de interesse. Nestes casos, faz-se necessária a utilização de um agente de contraste externo (RUNGE, 1992; SMITH; RANALLO, 1989; WEINMANN et al., 2003).

Diversas estratégias podem ser adotadas para desenvolver um agente de contraste para MRI. Fundamentalmente, é necessário que estes agentes desempenhem o papel de gerar contraste nos tecidos biológicos, melhorando a sensibilidade e a especificidade do diagnóstico, e que ainda permaneça na região de interesse durante um tempo suficientemente longo para a aquisição das imagens.

A primeira geração dos agentes de contrastes endovenosos tinha a propriedade de se distribuir pelo espaço intravascular e no interstício. Eles eram chamados de agentes não específicos, do inglês “*unspecific agents*”, os quais permitiam a avaliação de parâmetros fisiológicos dos tecidos, como o estado ou a existência da barreira hemato-encefálica. Ademais, compostos que detêm a propriedade de distribuição em tecidos específicos, ou “*tissue-specific distribution*”, passaram a ser desenvolvidos para detectar anormalidades focais ou avaliar a fisiologia dos tecidos, aumentando a capacidade diagnóstica da MRI (WEINMANN et al., 2003).

Um dos agentes de contraste mais utilizados clinicamente, em especial na neurorradiologia, é o Gd-DTPA, um quelato de íon metálico Gd^{3+} e um ligante, o ácido dietilenotriaminapentacético. O efeito do Gd-DTPA é bifásico, aumentando o sinal de imagens ponderadas em T_1 e reduzindo o sinal de imagens ponderadas em T_2 (RUNGE, 1992). Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido desenvolvidas na tentativa de ampliar o leque de aplicações clínicas e novos protocolos para a utilização destes contrastes em MRI (DAWSON, 1996; RUNGE, 1992; SMITH; RANALLO, 1989; WEINMANN et al., 2003; HART et al., 2001).

Por outro lado, a necessidade de gerar opacidade na cavidade abdominal, para a diferenciação precisa dos tecidos do trato gastrointestinal (GI), torna imperativa a utilização de agentes de contraste orais para gerar opacidade na cavidade abdominal e, conseqüentemente, diferenciar tecidos com precisão.

O trato GI é composto por um canal alimentar, ou tubo digestivo, e por órgãos anexos, estando presente na cabeça, pescoço, tórax, abdome e pelve. O canal alimentar começa na cavidade bucal, continua pela faringe, esôfago, estômago, intestinos (delgado e grosso), até terminar no reto, que se abre ao meio externo pelo ânus. Dentre os órgãos anexos, estão incluídas as glândulas salivares, o fígado, a vesícula, o pâncreas, dentre outros. Além disso, o tubo digestivo é aberto em suas duas extremidades. Desta forma, é frequente a denominação “lúmen” para o espaço interno ao tubo digestivo, que faz alusão ao fato de ele ser aberto ao meio externo (HUNG et al., 2002).

IMAGENS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DO TRATO GASTROINTESTINAL

Os recentes avanços tecnológicos da MRI melhoraram muito o diagnóstico do abdômen, permitindo a avaliação de várias doenças associadas a mudanças anatômicas e fisiológicas do sistema gastrointestinal. Diversas técnicas de MRI têm sido desenvolvidas, quase que independentemente, para exames de cada uma das partes do trato GI. Podemos examinar desde a anatomia e fisiologia do esôfago, passando ao estômago, sistema biliopancreático, intestino delgado, intestino grosso, até o reto (GIOVAGNONI et al., 2002; BRIGGS et al., 1997; PALEY; ROS, 1997; GALVÃO et al., 2002; CHAN et al., 2000; LOMAS et al., 1999; HAUBRICH et al., 1995; ALBERT; RIEMANN, 2002; VAN HOE et al., 1999; REINHOLD; BRET, 1996; MIYAZAKI et al., 1996; FRAGA et al., 2004; TRONCON et al., 1994; CARNEIRO et al., 1999; DE ZWART et al., 2002; SCHWIZER et al., 1996; BILECEN et al., 2000; RIEBER et al., 2002; AJAJ et al., 2004).

A redução significativa dos artefatos das imagens passou a ser obtida após a diminuição do tempo de aquisição das imagens, devido ao desenvolvimento de sequências de pulsos mais rápidas. Atualmente, essas sequências são capazes de gerar um bloco de imagens, de 15 a 25 fatias, em 15 a 20 segundos (MACCIONI, 2002; KEOGAN; EDELMAN, 1991; GIOVAGNONI et al., 2002; BRIGGS et al., 1997). Além disso, o aumento na intensidade dos campos magnéticos, nos modernos tomógrafos de alto campo, e o crescente aumento dos gradientes de campo permitem a aquisição de imagens de alta resolução espacial. Ainda, técnicas de pós-processamento permitem a visualização tridimensional das estruturas abdominais por métodos como o de reconstrução volumétrica ou de projeção da intensidade máxima das imagens, técnica conhecida, em inglês, como *Maximum Intensity Projection* (MIP). Todos esses fatores, aliados às já conhecidas vantagens da MRI, como o excelente contraste de tecidos moles, alta resolução espacial, ponderação do contraste por diferentes parâmetros, a aquisição em quaisquer planos, a inexistência de radiação ionizante, dentre outros, fazem dessa técnica uma ferramenta interessante em relação às demais, como a Tomografia Computadorizada (TC), a radiografia convencional, a ecografia, a PET, a SPECT, além das demais técnicas invasivas.

Com a integração de todas essas possibilidades de investigação diagnóstica por MRI, o radiologista consegue evidenciar as doenças abdominais que vão além da simples mudança anatômica. Por exemplo: a manipulação das sequências permite detectar hemorragias ou infiltrações tumorais. Isso acarreta no aumento da precisão do achado radiológico, que determina o local, o tipo e a extensão do tumor. Conseqüentemente, tal precisão melhora a programação de uma possível intervenção cirúrgica. Além disso, ao longo de todo o intestino, onde não só o lúmen, mas as paredes, o tecido mesentérico adiposo e o suprimento vascular também precisam ser estudados para uma completa investigação das patologias mais frequentes, a MRI surge como técnica diferenciada. A MRI ainda tem muito para desenvolver no diagnóstico do trato GI devido à capacidade de detectar informações sobre as propriedades químicas e físicas de todos estes tecidos.

Normalmente, as imagens por MRI do sistema biliopancreático e dos órgãos vizinhos são obtidas pela aquisição tomográfica do estômago, bulbo duodenal e da porção descendente do duodeno. Esses exames são conhecidos como Colangiopancreatografia por MRI (MRCP). A MRCP é bastante difundida e utilizada para a avaliação de pacientes com: suspeita de coledocolitíase, ou com tumores envolvendo o colédoco; diagnóstico da dilatação das vias biliares, quando o resultado do exame de ultrassom for inconclusivo ou diferente do

quadro clínico; estudos funcionais do pâncreas ou do esfíncter de Oddi. Como a frequência de carcinomas invasivos é alta, uma imagem de acesso pré-operatória por MRCP permite definir a extensão e a potencial malignidade das lesões císticas e do pâncreas.

Nos exames de MRCP, o resíduo alimentar e o suco gástrico podem dificultar a avaliação do colédoco e do ducto pancreático, mesmo quando o paciente se apresenta em jejum, podendo reduzir a confiabilidade diagnóstica. Frequentemente, o sinal das secreções gastroduodenais se sobrepõe ao sinal das vias biliar e pancreática, dificultando a avaliação destas estruturas. Desse modo, às vezes, a MRI falha em demonstrar tumores e cálculos da vesícula biliar, dos dutos destas vias e da ampola de Vater, devido ao insuficiente contraste intralúmen. A sobreposição dos sinais provenientes dos conteúdos presentes no trato gastrointestinal pode ser eliminada pela manipulação da orientação das fatias e pelo ajuste das suas larguras. Dessa forma, um problema prático durante a realização de estudos de MRCP é a seleção da localização das fatias. A seleção de secções planas otimizadas requer um estudo preliminar das imagens a fim de se conhecer a localização das estruturas de estudo e se poder planejar o exame. Tanto imagens coronais quanto axiais devem ser obtidas e analisadas em um procedimento interativo de investigação e diagnóstico.

Muitas vezes, em exames de rotina que não fazem uso de agentes de contrastes, ainda temos dificuldade em visualizar o duto cístico, o colédoco e o duto pancreático. Estas estruturas são mascaradas pelo sinal hiperintenso do fluido proveniente de outras cavidades que contenham líquidos, como as alça intestinais, o duodeno ou o estômago. Logo, quando a manipulação da orientação e das larguras das fatias não é suficiente para eliminar o efeito de sobreposição, a presença de um material de contraste entérico negativo nestas cavidades pode reduzir o sinal destes tecidos adjacentes, permitindo evidenciar o sinal das vias pancreáticas e biliares. Portanto, para aumentar o contraste nestas regiões e permitir a visualização do hepatocolédoco, ducto pancreático principal e ampola de Vater, podemos utilizar agentes de contraste orais negativos associados a sequências ponderadas em T2. Isso determina um sinal intenso dos fluidos estáticos ou lentos, como a bile, e gera uma redução de sinal dos tecidos adjacentes.

A melhora proporcionada pelo contraste na região do estômago, duodeno, e alças intestinais é importante, já que o hepatocolédoco é a estrutura mais longa da via biliar, sede da maioria das afecções que provocam obstrução. Porém, apesar das complicações durante exames por MRCP serem raras, efeitos colaterais do agente de contraste utilizado ocorrem em um pequeno percentual dos casos. Além disso, reações adversas e paladar desagradável são relatados com frequência.

Os agentes orais são idealizados de modo a apresentarem boa aceitação digestiva, boa acomodação no trato GI, homogeneidade do sinal, efeitos de contraste inalterados enquanto se diluem através do trato GI, atoxidade, ausência de efeitos colaterais, o mínimo de estímulo peristáltico.

Classicamente, o Gd-DTPA tem sido usado como um agente de contraste oral negativo para do trato GI em exames de MRCP. Outros agentes convencionais também têm sido testados, como é o caso, por exemplo, daqueles baseados em soluções tipo SPIO, do inglês *Superparamagnetic Iron Oxides* (SPIOs).

Mesmo que muitos agentes sejam comercialmente acessíveis, eles não têm sido utilizados atualmente dentro da rotina clínica na maioria dos centros de imagens. Isso se deve, principalmente, aos efeitos colaterais associados ao uso dos agentes tradicionais e preço

(FRAGA et al., 2004). Desse modo, é importante o desenvolvimento de agentes de contraste para uso no trato GI. Nesse caso, tem tido papel de destaque a utilização de fontes naturais, tais como o leite, o chá verde, o *blueberry* e a água (WIDDER et al., 1987; MIROWITZ et al., 1992; SATO, 1994; HIRAIISHI et al., 1995). Todos eles têm a vantagem de não apresentarem alterações no sistema GI e de serem palatáveis.

Foi exatamente nesse cenário que nosso grupo propôs utilizar a polpa do fruto da *Euterpe oleracea*, conhecida como o Açaí, como agente de contraste oral alternativo destinado à avaliação do trato GI por MRI (FRAGA et al., 2004). A ampla disponibilidade comercial dessa polpa, seu baixo preço e a presença de substâncias paramagnéticas na sua composição (Tabela 1) acabaram por torná-lo candidato interessante.

Tabela 1. Composição química da polpa do Açaí.

Componentes	100 g da polpa
Energia	247.0 Cal
Água	45.9 g
Proteínas	3.8 g
Lipídios	12.2 g
Carboidratos	36.6 g
Cálcio	118.0 mg
Fósforo	58.0 mg
Ferro	11.8 mg
Tiamina	0.36 mg

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO AÇAÍ

A proposta de utilização de um novo agente de contraste passa pela sua caracterização físico-química. Para tanto, utilizamos as técnicas de absorção atômica, susceptometria, de liofilização, de relaxometria e de MRI para a caracterização da poupa de Açaí. Os agentes de contraste orais alteram o sinal intralúmen devido à diminuição dos tempos de relaxação, T₁ ou T₂, dos tecidos adjacentes, ou em razão do tempo de relaxação intrínseco do material de contraste. Desse modo, a caracterização de um novo agente de contraste passa pela determinação de seus tempos de relaxação e pela compreensão dos seus mecanismos de atuação.

Uma primeira hipótese nos levou a medir a concentração de metais paramagnéticos na polpa de Açaí, já que eles podem afetar tanto a magnetização da solução natural quanto os tempos de relaxação das amostras. Para estas medidas, utilizamos a técnica de Absorção Atômica e a técnica de Susceptometria. A relaxometria nos permitiu medir com precisão os tempos de relaxação T₁ e T₂ das diversas amostras de Açaí. Nosso objetivo foi a caracterização do sinal da polpa de Açaí pela medida dos seus tempos de relaxação.

Para caracterizar o Açaí quanto à propriedade magnética volumétrica, fizemos medidas da susceptibilidade magnética que evidenciaram um valor em torno de $-4,35 \times 10^{-6}$. Também medimos a quantidade de água presente na polpa, por liofilização, obtendo um valor aproximado de 75%. O valor diamagnético das medidas susceptométricas do Açaí é devido à predominante presença de água em sua constituição. A água pura possui susceptibilidade

magnética igual a -9.90×10^{-3} . Observamos, portanto, que a susceptibilidade do Açaí é mais paramagnético que o da água pura. Esse fato é, possivelmente, devido à presença de elementos paramagnéticos em solução aquosa, que podem aumentar sua susceptibilidade (ZHANG; JONES, 1996). Para testar esta suposição, e averiguar a presença de compostos metálicos na composição do Açaí, realizamos medidas de Absorção Atômica (AA). As medidas de AA confirmaram a presença de Ferro, Manganês e Cobre, indicando valores de concentrações de: Fe = 8,9 mg/dL, Mn = 4,3 mg/dL e Cu = 1,2 mg/dL. Os íons de metais pesados apresentam propriedades paramagnéticas intrínsecas. Geralmente, essas moléculas criam uma estrutura magnética desordenada ao longo de todo o material. Porém, na presença de um campo magnético externo, tal como no caso dos agentes paramagnéticos de contraste em MRI, haverá aumento das flutuações do campo magnético local devido à presença dessas moléculas. Com isso, ocorre o decréscimo do sinal de T_1 e T_2 , afetando a intensidade de sinal para as sequências correspondentes e, conseqüentemente, o contraste em MRI (AIME et al., 1999). Pela técnica de relaxometria, medimos os tempos de relaxação T_1 e T_2 das polpas utilizadas. O tempo de relaxação longitudinal (T_1) medido pela sequência de inversão e recuperação (IR) foi de 54,3 ms (Figura 1). A técnica utilizada por nós para analisar a relaxação transversal (CPMG) nos levou a duas componentes do tempo de relaxação transversal T_2 das polpas de Açaí. Diversos trabalhos discutem a contribuição de cada uma dessas componentes sobre a relaxação de soluções heterogêneas (HAZLEWOOD et al., 1974; MARCIANI et al., 1998; HILLS et al., 1991).

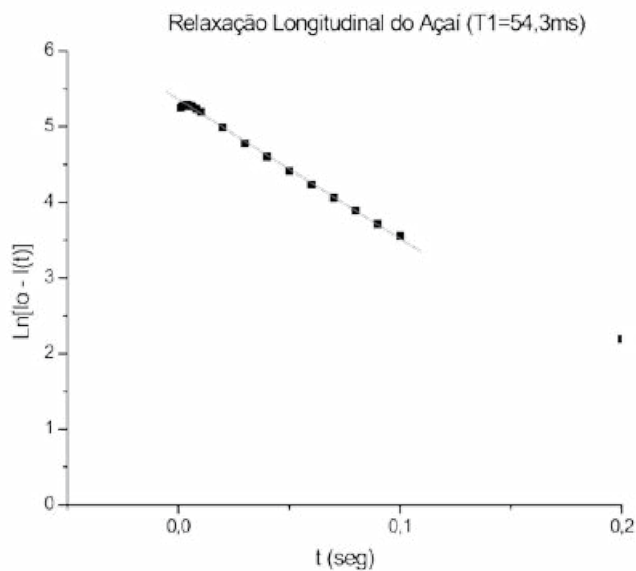


Figura 1. Ilustração do ajuste linear que fornece a taxa de relaxação longitudinal da polpa de Açaí.

A análise dos dados revela a existência de dois componentes na amostra contribuindo para o tempo de relaxação transversal (T_2) da solução. O primeiro, de decaimento mais rápido, possui tempo de relaxação de 9 ms, e amplitude de 60080 u.a. O segundo, de decaimento mais lento, possui tempo de relaxação de 107 ms, e amplitude de 6280 u.a. A Figura 2 mostra os pontos que representam o decaimento dos sinais dos ecos da sequência CPMG de uma amostra de Açaí e a curva com o melhor ajuste, cuja correlação é dada por $R=0,99$, aproximadamente.

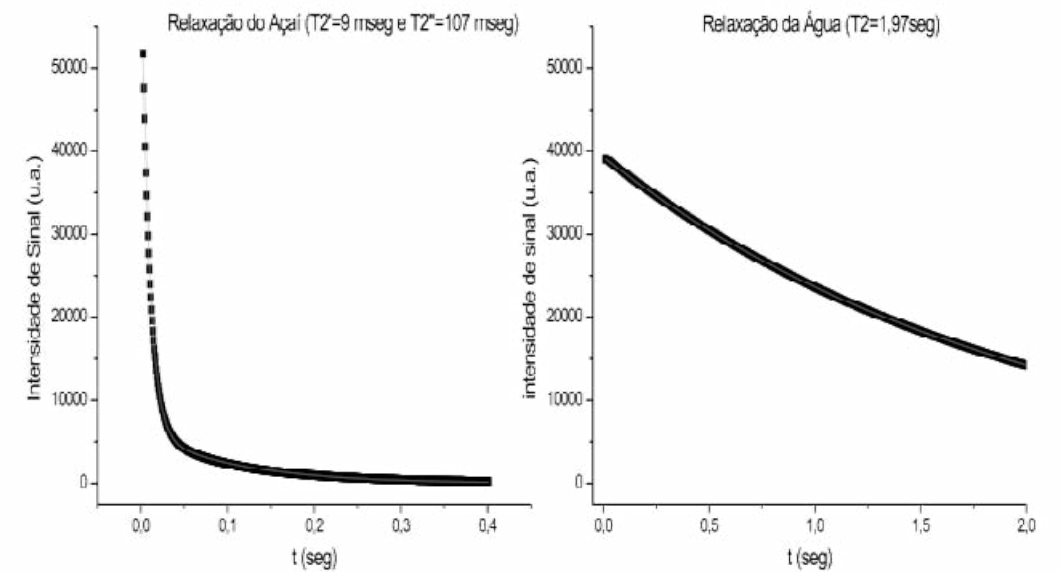


Figura 2. Curvas de decaimento exponencial de segunda ordem do sinal da sequência CPMG da polpa de Açaí (esq.) e da água pura (dir.). Os pontos correspondem aos dados experimentais. A linha corresponde ao ajuste de segunda ordem.

A composição da polpa do Açaí nos leva à hipótese de que as duas espécies provêm, respectivamente, da água encontrada na forma livre (componente rápida) e da água que está encapsulada nas células vegetais ainda presentes na polpa (componente lenta), as quais fazem parte do mesocarpo extraído do fruto (ZHANG; JONES, 1996). Tomando a proporção entre as amplitudes iniciais de cada espécie, podemos considerar que a proporção água presa/água livre é de cerca de 10%. Assim, a componente mais rápida é a da água livre ($T_2=9$ ms), que sofre muito mais os efeitos da interação dipolar com os íons livres em solução, e a componente mais lenta é a da água presa ($T_2=107$ ms), que possui menor interação com os íons paramagnéticos.

Em MRI, devemos considerar a predominância da componente rápida para o sinal do Açaí já que, para os tempos de eco utilizados (>10ms), a componente de maior amplitude já não contribuirá para a intensidade do sinal. Neste caso, apenas um sinal de baixa intensidade, proveniente da espécie com relaxação mais lenta, terá alguma contribuição para o sinal resultante.

Passamos, então, a avaliar a influência da presença desses íons paramagnéticos sobre uma imagem real e, conseqüentemente, da alteração do tempo de relaxação. A Figura 3 apresenta uma imagem ponderada em T_1 , com sequência para saturação de gordura, para comparação entre agentes de contraste em um *phantom* contendo: (a) 25 ml de Sulfato Ferroso em 110ml of H_2O (superior à esquerda), (b) uma composição artificial de (0,22Fe; 0,08Mn; 0,024 Cu)g em 250 ml de H_2O (inferior à esquerda), (c) água (centro), (d) Gd-DTPA (superior à direita) e (e) açaí (inferior à direita). O composto artificial continha a mesma concentração de metais paramagnéticos encontrada no açaí.

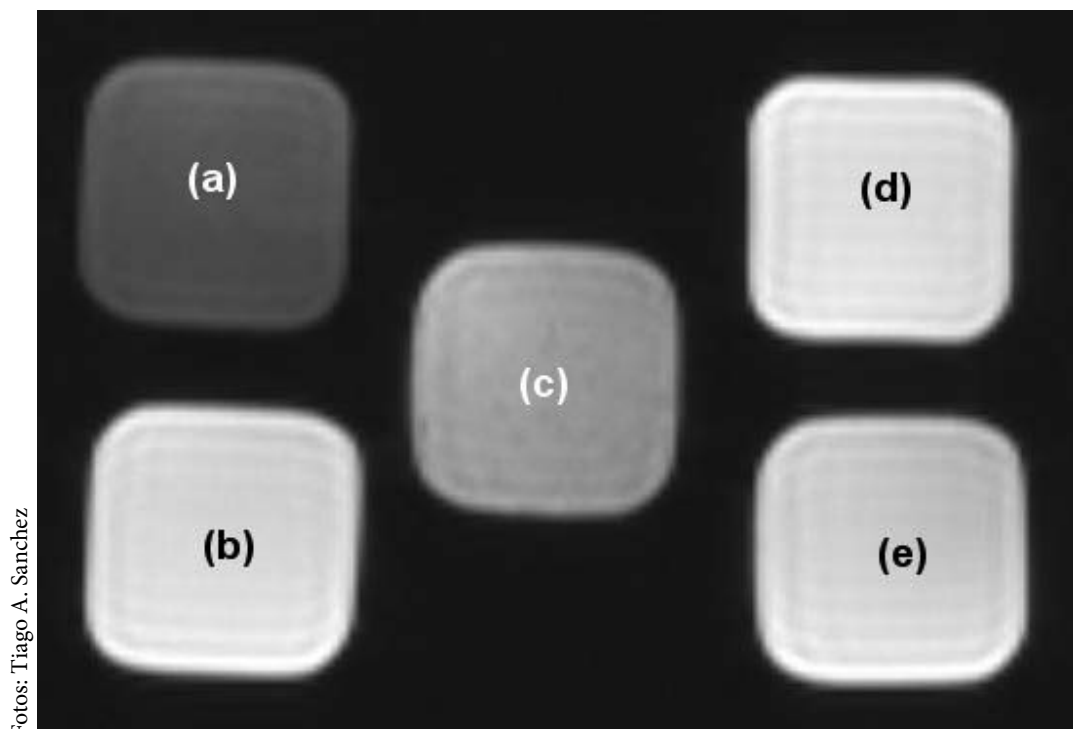


Figura 3. Imagem em T_1 com saturação de gordura. Soluções de (a) Sulfato Ferroso, (b) Mn, Fe e Cu; (c) água; (d) Gd-DTPA e (e) Açaí.

O efeito de contraste positivo no açaí (Figura 3e) é comparável tanto ao Gd-DTPA (Figura

3d), quanto ao composto artificial (Figura 3b). Então, essas primeiras observações sugerem que o açaí possui propriedades paramagnéticas relaxantes em aquisições ponderadas em T_1 , além do que o uso da sequência com saturação de gordura ajudou a descartar a hipótese de que o sinal hiperintenso do açaí em imagens ponderadas em T_1 fosse devido a grande quantidade de lipídios em sua composição. Como resultado preliminar da investigação das mudanças no contraste das imagens pela presença do Açaí, temos a hipótese de que isso é causado, principalmente, pela presença dos íons de Fe, Mn e Cu (FRAGA et al., 2004).

APLICAÇÕES CLÍNICAS DO AÇAÍ

No Brasil, devido à recente disponibilidade de agentes de contraste orais no mercado comercial, existe pouca experiência com o uso dessas substâncias, o que estimula a necessidade de desenvolver pesquisas na área (BACH-GANSMO et al., 1993). Além disso, conforme já mencionado, existem problemas com os diversos efeitos colaterais relacionados ao uso da maioria dos agentes comerciais. Dessa forma, faz-se necessário organizar uma coleção de casos patológicos que evidenciem os benefícios do uso do Açaí como agente de contraste em exames de MRCP a partir dos exames de pacientes diagnosticados e encaminhados ao serviço de radiologia do Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto (HCRP), da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto (FMRP), da Universidade de São Paulo (USP). Procuramos, inicialmente, avaliar a homogeneidade e a intensidade de sinal da polpa do Açaí na cavidade gástrica e no duodeno, tanto para imagens ponderadas em T_1 como em T_2 . Nesse caso, procuramos identificar a acomodação dessa solução no estômago, o aumento de contraste no lúmen e, em especial, a definição da parede do tecido gástrico.

Dada a alteração de contraste evidente nas imagens realizadas em um *Phantom*, passamos a testar sua ação quando ingerido por voluntários assintomáticos. A Figura 4 mostra as imagens ponderadas em T_1 e T_2 do estômago de um desses voluntários. As Figuras 4a e 4b apresentam a situação em que o estômago se encontra vazio. Como podemos observar, em T_1 (Figura 4a), o hipossinal na região do estômago se deve à presença de ar e, em T_2 (Figura 4d), temos alto brilho de sinal nessa mesma região. Com a ingestão de 200 ml de água, outra sequência T_1 e T_2 foi adquirida. A Figura 4b apresenta o resultado da imagem ponderada em T_1 , já a Figura 4e apresenta a imagem por ponderação em T_2 . Nessas imagens, a expansão do volume gástrico é claramente observada e duas fases bem distintas podem ser identificadas: uma pequena região escura correspondente ao ar e uma área maior, de grande intensidade de brilho, correspondente à água. Também verificamos um sinal hiperintenso da água na sequência de T_2 (Figura 4e). Finalmente, após a ingestão de 200 ml da polpa de açaí, a última série de imagens foi obtida. A Figura 4c apresenta uma imagem ponderada por T_1 para esta condição. O aumento de contraste, devido à presença do açaí (sinal hiperintenso), é evidente. Três regiões bem definidas podem ser identificadas: ar, água e açaí. Pela ponderação em T_2 (Figura 4f), também podemos reconhecer o aumento do nível de contraste na imagem com a presença do Açaí, dado pela diminuição de brilho, devido ao seu sinal reduzido.

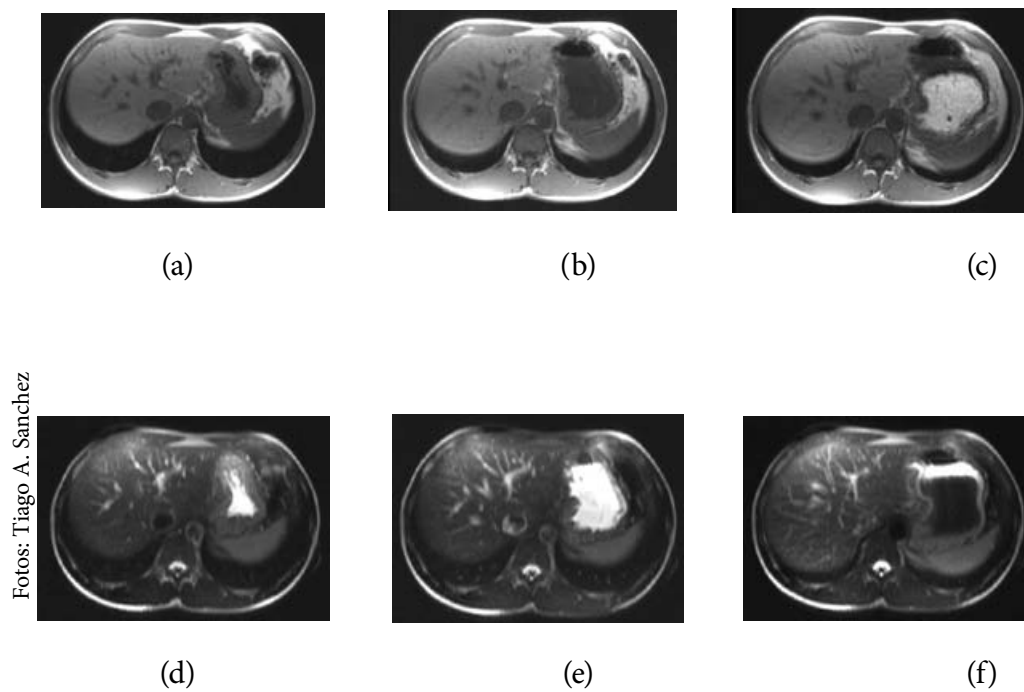


Figura 4. Imagens ponderadas em T_1 e T_2 plano axial. Imagens em T_1 estão na linha de cima e, em T_2 , na de baixo. (a) Imagem em T_1 do estômago vazio. (b) T_1 do mesmo voluntário com ar e 200ml de água. (c) Imagem em T_1 com ar, 200ml de água e 200ml de açaí. (d) Imagem em T_2 do estômago vazio. (e) Imagem em T_2 de ar e 200 ml de água. (f) Imagem em T_2 de ar, 200ml de água e 200ml de açaí.

O sinal em imagens por ressonância teve características positivas, quando ponderadas em T_1 (Figura 4c), e negativas na ponderação em T_2 (Figura 4f), o que nos indica que as taxas de relaxação $1/T_1$ e $1/T_2$ são afetadas pela presença desse agente de contraste natural, conforme já havia sido observado nas medidas relaxométricas. Além disso, a presença do açaí não causa a saturação do contraste na imagem, o que poderia ocorrer com o Gd-DTPA puro, devido a seu perfil altamente paramagnético (SCHWERT et al., 2002).

O aumento de contraste devido ao açaí em imagens pesadas em T_1 é claro (Figura 4c), produzindo uma melhor definição do lúmen gástrico. Tivemos uma melhor homogeneidade de sinal do estômago e as paredes das cavidades intestinais apresentaram aumento de contraste nas imagens com a polpa (Figuras 4c e 4f). Portanto, estes resultados tornam viável um leque de perspectivas para a implementação da polpa do açaí como um agente de contraste oral alternativo, que pode servir na investigação tomográfica do lúmen GI, como na avaliação anatômica de certas patologias e, em especial, na avaliação funcional do trato GI (TRONCON et al., 1994; CARNEIRO et al., 1999; DE ZWART et al., 2002).

Esse tipo de agente de contraste atua sobre a relaxação tanto para T_1 quanto para T_2 ,

simultaneamente, devido à natureza dual e interdependente dos mecanismos de relaxação. Provavelmente, aumentando a concentração das substâncias paramagnéticas, deve ocorrer o aumento da intensidade de sinal de imagens ponderadas em T_1 . Por outro lado, um aumento da concentração irá, provavelmente, diminuir a intensidade de sinal em imagens ponderadas em T_2 (GIL; GERALDES, 1987). Deve existir uma composição ótima para o agente de contraste, conforme a concentração de moléculas paramagnéticas e outros agentes químicos, tal como ocorre para outros agentes de contraste já estudados (PAPANIKOLAOU et al., 2000).

Em estudo preliminar do uso de outro agente de contraste natural, a contribuição da concentração do agente em imagens por MRI foi previamente discutida (HIRAISHI et al., 1995). O aumento da intensidade de sinal foi devido, principalmente, à presença de Manganês na composição da substância. Logo, seria razoável aceitar que o mesmo mecanismo pode ocorrer com o açaí, apesar de que a verificação da relação entre a concentração de núcleos paramagnéticos e a IS ainda requer uma pesquisa maior.

Verificamos também o aumento do contraste em exames de MRCP devido à baixa intensidade de sinal do açaí nas cavidades do Trato GI em sequências ponderadas em T_2 . Nesse caso, a presença do açaí evidencia as pequenas estruturas presentes nas vias pancreática e biliar pela redução das sobreposições de sinal dos tecidos adjacentes sobre elas (VAN HOE et al., 1999).

A seguir, nas Figuras 5, 6, 7 e 8, apresentamos imagens das vias pancreática e biliar por MRCP de alguns dos voluntários e pacientes, antes e após a administração da polpa de açaí. Como podemos observar nessas imagens ponderadas em T_2 , a incidência de alto brilho na região do duodeno e estômago, na situação em que o estômago se encontra vazio, se deve à presença do suco gástrico e do conteúdo presente nas alças intestinais adjacentes. Com a presença do açaí, estas estruturas passam a apresentar um hipossinal, desaparecendo do campo visual, o que permite observar maiores detalhes das estruturas das vias biliar e pancreática. O sinal de sobreposição, indicado com uma estrela sobre a imagem (Figura 5a), cobrindo partes da vesícula biliar e do colédoco foi “subtraído” em vários exames em que o açaí foi usado (Figura 5b).

Na Figura 5a, antes da ingestão do açaí, apenas uma pequena porção da vesícula podia ser observada devido à sobreposição da alça intestinal. Porém, após o paciente ingerir 200ml da polpa do açaí, verificamos com maior contraste a anatomia da vesícula biliar, indicada com a seta maior, e o colédoco, indicado com a seta menor (Figura 5b).

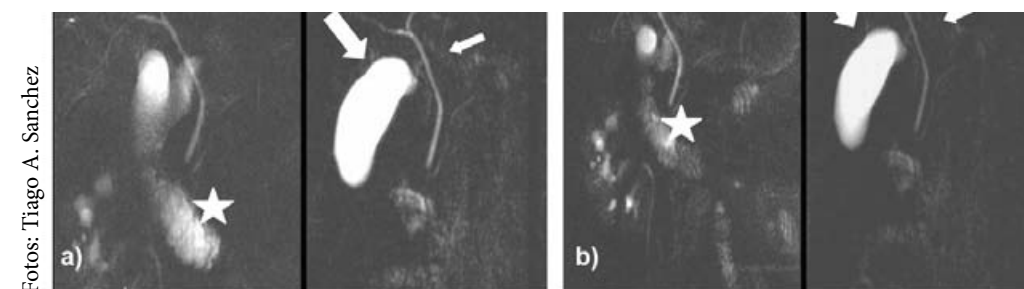


Figura 5. Imagens pesadas em T_2 no plano coronal de dois pacientes, (a) e (b), em jejum (esq.) e após a ingestão de 200ml de açaí (dir.). O sinal da alça intestinal (estrela) sobreposta à vesícula biliar (seta maior) e ao colédoco (seta menor) é “subtraído”, permitindo a observação completa destas estruturas após a ingestão do açaí.

A utilização do contraste oral na MRCP apresenta, caracteristicamente, o aumento do brilho, levado pela supressão de sinais que formavam manchas com alto brilho nas imagens, proporcionado pela presença de um agente de contraste oral. Administrando apenas 200ml da polpa do açaí já foi possível obtermos a eliminação dessas sobreposições de sinal.

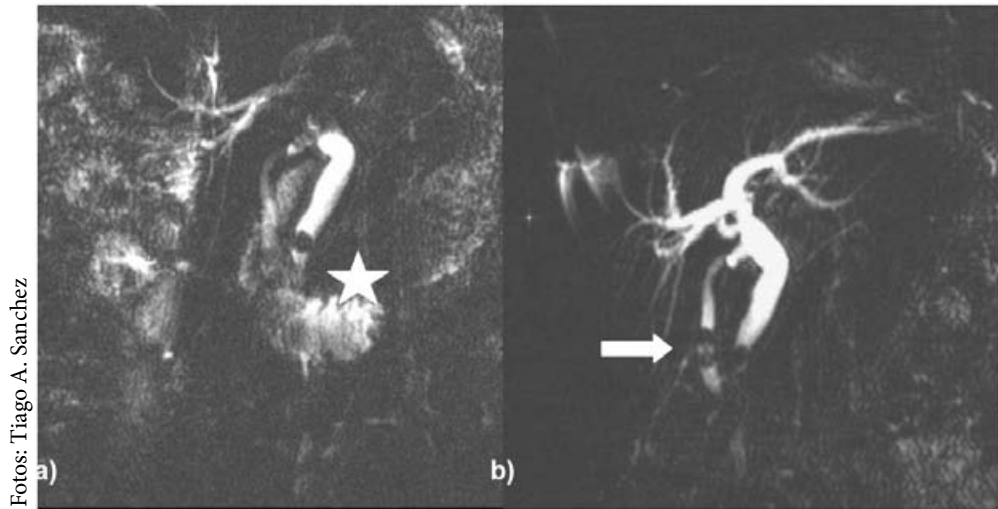


Figura 6. Imagens pesadas em T2 no plano coronal. a) Imagem em jejum e b) imagem do mesmo paciente após a ingestão de 200ml de açaí. Com o açaí, a sobreposição do sinal da alça intestinal (estrela) sobre os dutos biliares é eliminada, permitindo o diagnóstico completo dos diversos cálculos presentes na vesícula biliar e no colédoco (seta) após a ingestão do Açaí.

Na Figura 6a, podemos observar várias destas manchas da sobreposição do sinal da alça intestinal. Em especial, marcamos com uma estrela uma região em que o diagnóstico poderia ter sido comprometido. Após este paciente tomar a polpa do açaí, as imagens geradas permitiram que o radiologista realizasse o diagnóstico completo dos três cálculos presentes na região, dois na vesícula, que se encontrava contraída, e um no duto colédoco (Figura 6b).

Tanto o conteúdo presente nas alças intestinais quanto o suco gástrico proveniente do antro pilórico apresentam sinais intensos nas imagens de MRCP (HAUBRICH et al., 1995; ALBERT; RIEMANN, 2002; REINHOLD; BRET, 1996). Na Figura 7, temos a representação destes dois tipos de sobreposição (Figura 7a), que podem ser eliminadas com o uso de um contraste oral negativo. Na Figura 7b, mais uma vez, a administração do açaí mostrou-se eficaz na eliminação das sobreposições de sinal e, assim, possibilitou a observação de todo o duto pancreático.

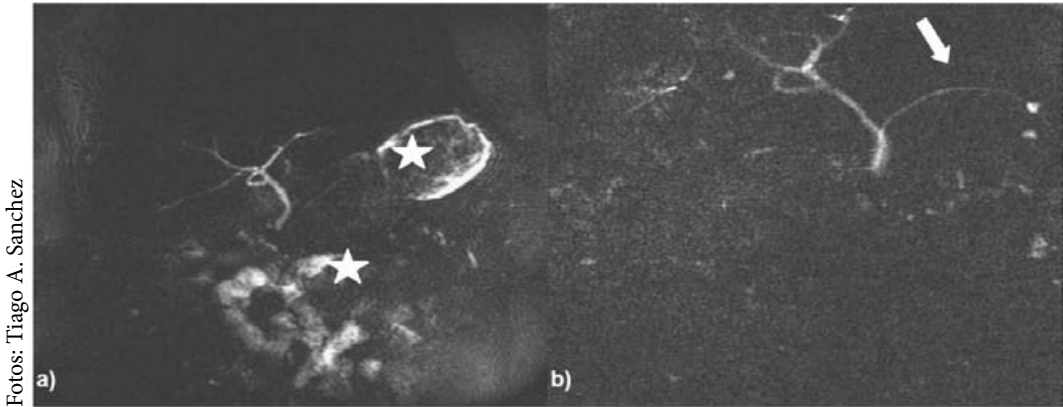


Figura 7. Imagens pesadas em T₂ no plano coronal. a) Imagem em jejum e b) imagem do mesmo paciente após a ingestão de 200ml de açaí. Com o açaí, o sinal das alças intestinais (estrela superior) é reduzido, assim como do antro pilórico (estrela inferior). Tivemos a observação completa do duto pancreático após a ingestão do açaí.

Outro problema que aparece quando os sinais de sobreposição estão exatamente sobre um duto, como no caso do colédoco, é que a sobreposição pode omitir uma patologia, como as litíases (cálculos). A Figura 8 representa este caso, embora nenhuma alteração tenha sido identificada após a administração do contraste natural.

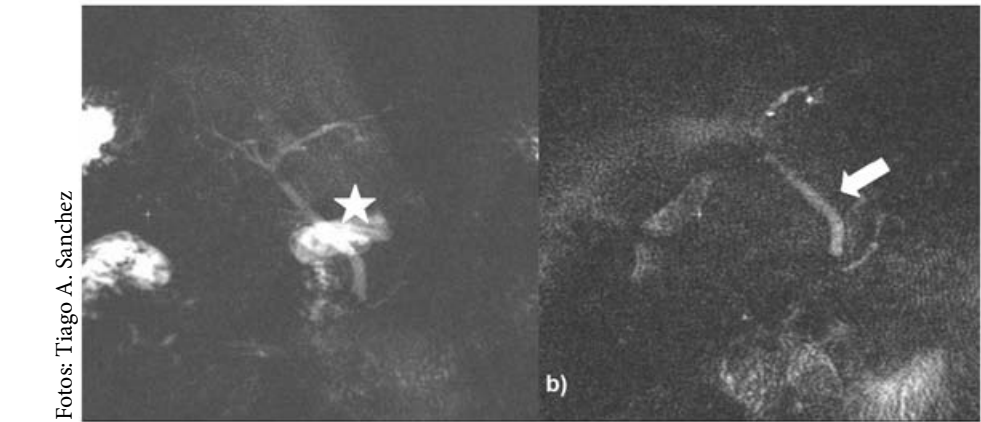


Figura 8. Imagens pesadas em T₂ no plano coronal. a) Imagem em jejum e b) imagem do mesmo paciente após a ingestão de 200ml de açaí. Com o açaí, o sinal da alça intestinal sobreposta ao colédoco é eliminado, permitindo a observação completa desta estrutura após a ingestão do açaí.

Observamos que o açaí atuou da mesma forma como os agentes de contraste orais convencionais, já apresentados em diversos trabalhos sobre a MRCP. Contudo, uma comparação efetiva com um agente de contraste comercial ainda deve ser realizada. O caráter bifásico do açaí tem se mostrado tão eficiente em imagens ponderadas em T₂, pelo seu hipossinal, quanto para aquelas ponderadas em T₁, com hipersinal. Tivemos uma melhor visualização das pequenas estruturas das vias pancreática e biliar com a administração do açaí durante os exames.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O açaí apresentou eficiência em todos os exames realizados até o momento, o que compreende 35 pacientes e 5 voluntários. Além disso, o açaí tem algumas vantagens sobre outros agentes de contraste orais artificiais utilizados normalmente em aplicações clínicas. Além de ser natural, ele é um alimento saboroso, do qual não se espera qualquer efeito colateral ou reações adversas devido a sua natureza. Esta polpa também apresentou boa aceitação digestiva, distribuição uniforme no lúmen, atoxidade, pouco estímulo peristáltico, bom paladar e um baixo custo.

Verificamos também que o açaí pode ser um contraste estável e que a reprodutibilidade dos nossos resultados depende de uma melhor caracterização dos fatores que afetam os seus tempos de relaxação. Isto nos permitirá determinar um padrão de qualidade para as polpas utilizadas em MRI. Atualmente, acreditamos que, além da presença de íons paramagnéticos, outro fator macroscópico predominante é a viscosidade da solução. Então, futuramente, devemos compreender melhor o quanto estas duas propriedades podem afetar a relaxação do açaí.

A comercialização desta polpa é viável e econômica no mercado brasileiro, além de já ser exportada aos Estados Unidos e Europa. Atualmente, o custo de uma dose da polpa do açaí para um exame de MRCP é cerca de 23 vezes menor do que uma dose de um agente de contraste convencional. Acreditamos que, para a realidade econômica dos hospitais públicos brasileiros, a possibilidade de acesso a um agente de contraste alternativo e barato possibilite que novos estudos surjam e ajudem a desenvolver os exames abdominais por MRI.

Os resultados obtidos até agora possibilitam a abertura de um leque de perspectivas para a implementação da polpa do açaí como agente de contraste oral bifásico para exames de ressonância mais específicos. Com isto, temos a perspectiva de realizar outros estudos da porção inferior do trato GI, como os do tempo de trânsito GI (SCHWIZER et al., 1996; BILECEN et al., 2000), das doenças intestinais (RIEBER et al., 2002), a Urorressonância e os exames de Colonografia por MRI (AJAJ et al., 2004). Por fim, também vislumbramos a possibilidade de que o trabalho realizado impulse novas pesquisas que visem à análise, extração e síntese das principais moléculas responsáveis pelos mecanismos de contraste do açaí, de maneira a podermos criar o primeiro agente de contraste nacional.

Referências

- AIME, S; BOTTA, M.; FASANO, M.; CRICH, S. G.; TERRENO, E. ¹H and ¹⁷O-NMR relaxometric investigations of paramagnetic contrast agents for MRI. Clues for higher relaxivities. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 185-6, p. 321-33, 1999.
- AJAJ, W.; DEBATIN, J. F.; LAUENSTEIN, T. Dark-Lumen MR Colonography. **Abdominal Imaging**, New York, v. 29, p. 429-33, 2004.
- ALBERT, J. G.; RIEMANN, J. F. ERCP and MRCP: when and why. **Best Practice & Research Clinical Gastroenterology**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 399-419, 2002.
- BACH-GANSMO, T.; DUPAS, B.; GAYET-DELACROIX, M.; LAMBRECHTS, M. Abdominal MRI Using a Negative Contrast Agent. **British Journal of Radiology**, London, v. 66, p. 420-425, 1993.
- BILECEN, D.; SCHEFFLER, K.; SEIFRITZ, E.; BONGARTZ, G.; STEINBRICH, W. Hydro-MRI for the visualization of gastric wall motility using RARE magnetic resonance imaging sequences. **Abdominal Imaging**, New York, v. 25, p. 30-34, 2000.
- BRIGGS, R. W.; WU, Z.; MLADINICH, C. R. J.; STOUPIS, C.; GAUGER, J.; LIEBING, T.; ROS, P. R.; BALLINGER, J. R.; KUBILIS, P. In Vivo Animal Test of an Artifact-Free Contrast Agent for Gastrointestinal MRI. **Magnetic Resonance Imaging**, [S. l.], v. 15, p. 559-566, 1997.
- CARNEIRO, A. A. O.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, R. B. Study of Stomach Motility Using Magnetic Tracers. **Physics in Medicine and Biology**, [S.l.] v. 44, p. 1691-1697, 1999.
- CHAN, J. H. M.; TSUI, E. Y. K.; YUEN, M. K.; SZETO, M. L.; LUK, S. H.; WONG, K. P. C.; WONG, N. O. W. Gadopentetate Dimeglumine as an Oral Negative Gastrointestinal Contrast Agent for MRCP. **Abdominal Imaging**, New York, v. 25, p. 508-510, 2000.
- DAWSON, P. Contrast Agents in Magnetic Resonance Imaging. **European Journal of Radiology**, Stuttgart, v. 23, n. 3, p. 201-204, 1996.
- DE ZWART, I. M.; MEARADJI, B.; LAMB, H. J.; EILERS, P. H. C.; MASCLEE, A. A. M.; DE ROOS, A.; KUNZ, P. Gastric motility: Comparison of assessment with real-time MR imaging or barostat measurement: Initial experience. **Radiology**, Easton, v. 224, n. 2, p. 592-597, 2002.

FRAGA, T. C.; DE ARAUJO, D. B.; SANCHEZ, T. A.; ELIAS, J. J.; CARNEIRO, A. A. O.; BRANDT- OLIVEIRA, R.; SOSA, M.; BAFFA, O. Euterpe olerácea (Açaí) as an Alternative Oral Contrast Agent in MR Imaging (MRI) of the Gastrointestinal (GI) System: Preliminary Results. **Magnetic Resonance Imaging**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 389-393, 2004.

GALVÃO, M. M. F.; D'IPPOLITO, G.; BORRI, M. L.; WOLOSKER, A. M. B. Uso do contraste oral negativo em exames de colangiografia por ressonância magnética. **Radiologia Brasileira**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 267-271, 2002.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear**: fundamentos, métodos e aplicações. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GIOVAGNONI, A.; FABBRI, A.; MACCIONI, F. Oral Contrast agents in MRI of the Gastrointestinal Tract. **Abdominal Imaging**, New York, v. 27, p. 367-375, 2002.

HART, T. D.; HILL, R. J.; GLOVER, P. M.; LYNCH, J. M.; CHAMBERLAIN, A. H. L. Effect of a Range of Microbial Polysaccharides on the Diffusion of Manganese Ions Using Spatially Resolved NMR Relaxometry. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 128, p. 370-375, 2001.

HAUBRICH, W. S.; SCHAFFNER, F.; BERK, J. E. **Bockus Gastroenterology**. 5th ed. [S. l.]: WB Saunders Company, 1995. v. 3.

HAZLEWOOD, C. F.; CHANG, D. C.; NICHOLS, B. L.; WOESSNER, D. E. Nuclear Magnetic Resonance Transverse Relaxation Times of Water Protons in Skeletal Muscle. **Biophysical Journal**, New York, v. 14, p. 583-606, 1974.

HILLS, B. P.; CANO, C.; BELTON, P. S. Proton NMR Relaxation Studies of Aqueous Polysaccharide Systems. **Macromolecules**, Easton, v. 24, p. 2944-2950, 1991.

HIRAISHI, K.; NARABAYASHI, I.; FUJITA, O.; YAMAMOTO, K.; SAGAMI, A.; HISADA, Y.; SAIKA, Y.; ADACHI, I.; HASEGAWA, H. Blueberry Juice: Preliminary Evaluation as an Oral Contrast Agent in Gastrointestinal MR Imaging. **Radiology**, Easton, v. 194, p. 119-123, 1995.

HUNG, Y. C.; SAVA, V. M.; JUANG, C. L.; YEH, T. C.; SHEN, W. C.; HUANG, G. S. Gastrointestinal enhancement of MRI with Melanin Derived from Tea Leaves (*Thea sinensis* Linn). **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 79, p. 75-79, 2002.

JOHNSON, W. K.; STOUPIS, C.; TORRES, G. M.; ROSENBERG, E. B.; ROS, P. R.

Superparamagnetic Iron Oxide (spio) as an Oral Contrast Agent in Gastrointestinal (GI) Magnetic Resonance Imaging (MRI): Comparison with State-of-the Art Computed Tomography (CT). **Magnetic Resonance Imaging**, [S. l.], v. 14, p. 43-49, 1996.

KEOGAN, M. T.; EDELMAN, R. R. Technologic Advances in Abdominal MR Imaging. **Radiology**, Easton, v. 220, p. 310-320, 1991.

KEEVIL, S. F. Magnetic Resonance Imaging in Medicine. **Physics Education**, London, v. 36, p. 476-484, 2001.

LOMAS, D. J.; GRAVES, M. J. Small Bowel MRI using water as a Contrast Medium. **The British Journal of Radiology**. v. 72, p 994-7, 1999.

LÖNEMARK, M.; HEMMINGSSON, A.; BACH-GANSIMO, T.; ERICSSON, A.; ÖKSENDAL, A.; NYMAN, R.; MOXNES, A. Effect of Superparamagnetic Particles as Oral Contrast Medium at Magnetic Resonance Imaging: A phase I Clinical Study. **Acta Radiologica**, Stockholm, v. 30, p. 193-196, 1989.

MACCIONI, F. Current Status of Gastrointestinal MRI. **Abdominal Imaging**, New York, v. 27, p. 358-360, 2002.

MARCIANI, L.; MANOJ, P.; HILLS, B. P.; MOORE, R. J.; YOUNG, P.; FILLERY-TRAVIS, A.; SPILLER, R. C.; GOWLAND, P. A. Echo-Planar Imaging Relaxometry to Measure the Viscosity of a Model Meal. **Journal of Magnetic Resonance**, San Diego, v. 135, p. 82-86, 1998.

MIROWITZ, S. A.; SUSMAN, N. Use of nutritional Support Formula as a Gastrointestinal Contrast Agent for MRI, J Comput Assist Tomogr 1992; 16(6): 908-15.

MIYAZAKI, T.; YAMASHITA, Y.; TSUCHIGAME, T.; YAMAMOTO, H.; URATA, J.; TAKAHASHI, M. MR Cholangiopancreatography Using HASTE (Half-Fourier Acquisition Single-Shot Turbo Spin-Echo) Sequences. **American Journal of Roentgenology**, [S. l.], v. 166, p. 127-303, 1996.

OKSENDAL, A. N.; JACOBSEN, T. F.; GUNDERSEN, H. G.; RINCK, P. A.; RUMMENY, E. Superparamagnetic Particle as an Oral Contrast Agent in Abdominal Magnetic-Resonance-Imaging. **Investigative Radiology**, Hagerstown, v. 26, p. S67-S70, 1991.

PALEY, M. R.; ROS, P. R. MRI of the gastrointestinal tract. **European Radiology**, [S. l.], v. 7. n. 9, p. 1387-1397, 1997.

PAPANIKOLAOU, N.; KARANTANAS, A.; MARIS, T.; GOURTSOYIANNIS, N. MR Cholangiography Before and After Oral Blueberry Juice Administration. **Journal of Computer Assisted Tomography**, New York, v. 24, n. 2, p. 229-234, 2000.

REINHOLD, C.; BRET, P. Current Status of MR Cholangiopancreatography. **AJR**, [S. l.], v. 166, p. 1285-1295, 1996.

RIEBER, A.; NUSSLE, K.; REINSHAGEN, M.; BRAMBS, H. J.; GABELMANN, A. MRI of the Abdomen with Positive Oral Contrast Agents for the Diagnosis of Inflammatory Small Bowel Disease. **Abdominal Imaging**, New York, v. 27, p. 394-399, 2002.

RINCK, P. A.; SMEVIK, O.; NILSEN, G.; KLEPP, O.; ONSRUD, M.; OKSENDAL, A.; BORSETH, A. Oral Magnetic Particle in MRI Imaging of the Abdomen and Pelvis. **Radiology**, Easton, v. 178, p. 775-779, 1991.

RUNGE, V. M. **Contrast Media in Magnetic Resonance Imaging: A Clinical Approach**. [S. l.]: J B Lippincott Company, 1992.

SATO, S. R. A study of green tea for a positive gastrointestinal MR imaging enhancing agent. **Nippon Igaku Hoshasen Gakkai Zasshi**, [S. l.], v. 54, p. 876-885, 1994.

SCHWERT, D. D.; DAVIES, J. A.; RICHARDSON, N. Non-Gadolinium-Based MRI Contrast Agents. **Topics in Current Chemistry**, Berlin, v. 221, p. 165-169, 2002.

SCHWIZER, W.; FRASER, R.; FRIED, M. Measurement of Gastric Emptying and Gastric Motility by Magnetic Resonance Imaging. **Motility: Clinical Perspectives in Gastroenterology**, [S. l.], v. 33, p. 8-11, 1996.

SMITH, H. J.; RANALLO, F. N. **A non-mathematical approach to basic MRI**. [S. l.]: Med Phys Publishing Co, 1989.

TRONCON, L. E. A.; BENNETT, R. M. J.; AHLUWALIA, N. K.; THOMPSON, D. G. Abnormal intragastric distribution of food during gastric emptying in functional dyspepsia patients. **Gut**, London, v. 35, n. 3, p. 327-333, 1994.

VAN HOE, L.; VANBECKEVOORT, D.; VAN STEENBERGEN, W. **Atlas of Cross-Sectional and Projective MR Cholangiopancreatography**. Berlin: Springer-Verlag; New ork: Heidelberg, 1999.

WANG, Y. X. J.; HUSSAIN, S. M.; KRESTIN, G. P. Superparamagnetic Iron Oxide Contrast Agents: Physicochemical Characteristics and Aplications in MR Imaging. **European Radiology**, [S. l.], v. 11, p. 2319-2331, 2001.

WEINMANN, H. J.; EBERT, W.; MISSELWITZ, B.; SCHIMITT-WILLICH, H. Tissue-specific MR Contrast Agents. **European Journal of Radiology**, [S. l.], v. 46, p. 33-44, 2003.

WIDDER, D. J.; GRIEF, W. L.; WIDDER, K. J.; EDELMAN, R. R.; BRADY, T. J. Magnetic Albumin Microspheres: A New MR Contrast Materia. **American Journal of Radiology**, [S. l.], v. 148, p. 399-404, 1987.

ZHANG, W. H.; JONES, G. P. Water Permeability in Wheat Root Protoplasts Determined from Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times. **Plant Science, Limerick**, v. 118, p. 97-106, 1996.

14. PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS DO AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA MART.) COMO EVIDENCIADORES DE BIOFILME DENTAL

Alessandra Ferraiolo Nogueira Domingues

Danielle Tupinambá Emmi

Regina Fátima Feio Barroso

Rafaella de Andrade Mattietto

INTRODUÇÃO

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma espécie frutífera, nativa da Amazônia, cujos frutos apresentam uma quantidade significativa de compostos bioativos, o que nos últimos anos despertou fortemente o interesse da indústria alimentícia, visando à obtenção de produtos com caráter funcional, potencializando assim a sua produção e comercialização, inclusive para o mercado internacional.

Como pigmento majoritário, o açaí apresenta em sua composição antocianinas, as quais são uma alternativa viável em substituição aos corantes sintéticos empregados na formulação de evidenciadores de biofilme dental. O biofilme é um agregado de microrganismos que se forma continuamente sobre as superfícies dentárias e que, muitas vezes, é imperceptível, principalmente em seus estágios iniciais, sendo um dos fatores etiológicos determinantes da cárie. A remoção deste biofilme através da escovação dentária é o método mais conhecido e acessível à população para prevenção e controle da cárie, mostrando-se eficaz, desde que seja utilizado com qualidade. Neste sentido, os evidenciadores são fundamentais, já que identificam as áreas envolvidas pelos depósitos microbianos, atuando, então, como agentes motivadores da higiene bucal e orientadores dos cirurgiões-dentistas no controle das doenças bucais. Tais fatores aliados ao aproveitamento da biodiversidade vegetal da Região Amazônica motivaram a formulação de soluções evidenciadoras contendo pigmentos antociânicos extraídos dos frutos do açaizeiro.

Dessa forma, por apresentar elevada concentração de antocianinas, possuir grande apelo mercadológico em função de seu valor energético e nutricional, ser encontrado em abundância na região Amazônica e, principalmente, fazer parte do cotidiano da população regional, o açaí pode se tornar um agente motivador à higiene bucal.

A Amazônia é constituída de importantes riquezas mundiais, como a maior bacia hídrica, formada pelo rio Amazonas e seus afluentes, e a maior floresta equatorial do planeta. O bioma compreendido pela floresta Amazônica apresenta uma variedade de sistemas naturais, resultando em muitas oportunidades ecológicas. A consequência dessa heterogeneidade e grandiosidade territorial é uma incrível biodiversidade, com potencial de utilização que se estende desde o uso de plantas e animais para fins ornamentais, até o uso dos componentes genéticos e químicos nas áreas de biotecnologia e farmacêutica.

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palmeira típica da Região Amazônica, tendo como habitat natural áreas inundáveis. As mais densas populações são encontradas em solos hidromórficos, em áreas conhecidas como várzea alta, várzea baixa e igapó (NOGUEIRA et al., 2005). O Estado do Pará é o principal produtor e sua exploração se dá não só para o aproveitamento de seus frutos, como também para a extração de palmito, o que, com a atual valorização dos frutos, tornou-se uma prática menos intensa.

Dos frutos se extrai, com auxílio de água, um líquido viscoso, que em função da quantidade de água adicionada o caracteriza como açaí fino, médio e grosso. Esta forma de consumo é usual e bastante significativa em todas as regiões produtoras do fruto, chegando este consumo a 50% de tudo o que é produzido. Nos últimos anos, o açaí ganhou destaque em outros mercados, sendo bastante comercializado nas regiões Sudeste e Nordeste do Brasil. Pelas suas características nutricionais e presença de compostos bioativos em quantidades significativas, o açaí igualmente chamou atenção do mercado internacional, onde já se encontram dezenas de diferentes produtos a base do fruto. Além da comercialização do açaí como alimento, outra alternativa de utilização do fruto é a extração dos pigmentos antocianínicos, visando o seu emprego em diversos segmentos industriais.

Estudos mostram que o fruto apresenta elevada concentração de antocianinas, principal pigmento presente (DE ROSSO et al., 2008; DOS SANTOS et al., 2008; PACHECO-PALENCIA et al., 2007; ROGEZ, 2000). As duas antocianinas encontradas em maior proporção são a cianidina-3-rutinosídeo e cianidina-3-glicosídeo (GALLORI et al., 2004; PACHECO-PALENCIA et al., 2007; ROGEZ, 2000).

A utilização das antocianinas do açaí na Odontologia, como compostos ativos de um evidenciador de biofilme dental, foi uma proposta inovadora que partiu de observação empírica da coloração arroxeada deixada nos dentes e lábios da população que consome o suco, sorvete ou o fruto *in natura*. Tal observação foi realizada por profissionais da Embrapa Amazônia Oriental e Universidade Federal do Pará (UFPA).

A hipótese de que este corante poderia se aderir ao biofilme dental recém formado, identificando-o e auxiliando no processo de higienização bucal, foi testado e ratificado cientificamente, sendo desenvolvida por Emmi e Rocha (2001) uma solução concentrada evidenciadora de biofilme dental.

Na maioria das vezes, a população não tem acesso a informações sobre os efeitos do biofilme dental acumulado e encontram dificuldade na sua visualização, principalmente em seu estágio inicial. O mérito comprovado dos evidenciadores de biofilme dental como agentes motivadores para realização da higiene bucal faz com que seu uso seja cada vez mais difundido para educação e orientação do paciente no que se refere à remoção eficaz dos depósitos microbianos, prevenindo assim, a instalação e progressão das doenças cárie e periodontal.

Durante muitos anos, a preocupação da Odontologia foi diagnosticar e tratar as lesões

de cárie já estabelecidas. Não se tinha conhecimento do controle da doença e o único tratamento possível era a remoção de tecido cariado para impedir a progressão da lesão, restaurando aquele elemento dentário. Atualmente, com a evolução dos conhecimentos, houve uma mudança desta idéia e a Odontologia voltou-se para a promoção de saúde, diagnosticando precocemente e orientando o paciente de forma que possa controlar a doença. Dessa forma, estudos epidemiológicos têm mostrado que houve uma diminuição nos percentuais de cárie e doenças gengivais.

A cárie ainda é a doença bucal mais prevalente no Brasil. De acordo com a Pesquisa Nacional de Saúde Bucal (SB Brasil 2010), o índice de dentes cariados, perdidos e obturados (ICPO-D) baixou de 2,8 em 2003 para 2,1 em 2010. Entretanto, há fortes diferenças regionais para este índice, sendo as Regiões Norte e Nordeste as que apresentam maiores ICPO-D, com média de 3,2 e 2,7 respectivamente. Enquanto isso, a região Sudeste apresenta o menor ICPO-D, atingindo 1,7 dentes perdidos, cariados ou restaurados. A diferença entre o valor máximo de ICPO-D encontrado na Região Norte e a menor média, representada pela Região Sudeste, atinge quase 90% (BRASIL, 2011). Isso mostra a necessidade de se adequar políticas públicas às características e diferenças sócio-econômicas, culturais, demográficas e territoriais de cada macrorregião.

DOENÇAS BUCAIS PREVENIDAS PELO CONTROLE DO BIOFILME DENTAL

O biofilme dental é um agregado de microrganismos que se aderem à superfície dental apresentando complexas interações interespecíficas, estrutura heterogênea e uma matriz orgânica derivada de produtos extracelulares (CCAHUANA-VÁSQUEZ; CURY, 2010; HOJO et al., 2009; MARSH, 2003; SPOLIDORIO et al., 2003; ZIJNGE et al., 2010).

Para haver a formação do biofilme é necessário que as bactérias primárias colonizem a película, camada de glicoproteínas salivares, fosfoproteínas e lipídeos, que se forma sobre a superfície dental logo após a higienização bucal e que age como receptora para as bactérias.

A formação do biofilme dental ocorre em dois estágios, sendo o primeiro a adesão de bactérias à película e o segundo, a acumulação de *Streptococcus mutans* através de proliferação celular e produção de polissacarídeos extracelulares. A interferência em algum desses mecanismos pode prevenir a formação da cárie ou pelo menos retardar o processo cariioso (DAGLIA et al., 2002; MENEZES, 2006).

Os *Streptococcus* são os primeiros microrganismos que colonizam a película e os *Streptococcus mutans* correspondem de 60 a 80% do biofilme dental inicial (SOARES-GERALDO, 2009). São bactérias gram-positivas encontradas no ambiente bucal de aproximadamente 90% dos humanos (DANESHMEHR et al., 2008).

A microflora do biofilme dental é composta por uma grande variedade de gêneros e espécies de bactérias, onde muitas são capazes de produzir ácidos a partir de carboidratos. As mais comumente encontradas são os *Streptococcus*, *Actinomyces* e *Lactobacillus*, mas é o *Streptococcus mutans* que desempenha papel primordial no processo de cárie.

A composição do biofilme varia em diferentes áreas da boca, em superfícies distintas, em locais sub ou supragengivais, além de ter potencial cariogênico diverso e formar-se continuamente.

Quando ocorre a ingestão de carboidratos, estes são degradados pelas bactérias orais presentes no biofilme dental, o que resulta na produção de vários ácidos orgânicos e, consequentemente, queda do pH. Esta atividade metabólica ocorre de forma constante e resulta em flutuações de

pH na interface dente-biofilme dental, o que gera, na presença de pH ácido, subsaturação de íons cálcio e fosfato na saliva e biofilme, ocasionando a saída desses íons dos tecidos duros do dente durante o tempo em que o pH permanecer baixo, provocando a desmineralização e dando início ao processo de cárie (MARTINS; FRANÇA, 2010).

O biofilme dental também se apresenta como agente etiológico extrínseco da doença periodontal, infecção oportunista induzida por bactérias anaeróbias gramnegativas que colonizam o biofilme quando maduro. De acordo com JUIZ et al. (2010), as principais espécies encontradas e responsáveis pelo processo inflamatório gengival são *Fusobacterium nucleatum*, *Porphyromonas gingivalis* e *Prevotella intermedia*.

HONKALA et al. (2011) relataram que a inflamação gengival é o estágio inicial para o desenvolvimento da destruição periodontal, onde o controle da inflamação através da remoção de biofilme levará à redução da prevalência e da progressão da doença periodontal.

As respostas inflamatórias do periodonto abrangem duas categorias distintas: a gengivite e a periodontite. A gengivite é manifestada clinicamente com o sangramento dos tecidos gengivais, sem evidência de perda tecidual. Já a periodontite ocorre quando a resposta inflamatória induzida pelo biofilme nos tecidos resulta na perda de inserção conjuntiva no dente, reabsorção do osso alveolar e eventual perda do elemento dentário (ARMITAGE, 2004).

O controle diário do biofilme é essencial para a manutenção das condições de saúde, pois essa ação evita ou retarda a colonização do meio gengival por espécies bacterianas (DITTERICH et al., 2007).

Medeiros (1991) considera que grande parte das pessoas afetadas pela doença periodontal o são única e simplesmente por conta do descuido destas com a higiene bucal, uma vez que não foram educadas e motivadas para tal.

Relacionar a higiene bucal de acordo com as necessidades observadas através da evidência de biofilme é a maneira mais eficaz de remoção dos acúmulos microbianos, pois o biofilme corado atua como fator motivacional.

UTILIZAÇÃO DOS EVIDENCIADORES DE BIOFILME DENTAL COMO MOTIVADORES DA HIGIENE BUCAL

O controle diário do biofilme é consagrado na literatura como o método mais simples e mais eficaz para a manutenção da saúde bucal do paciente. No entanto, a obtenção da colaboração do paciente para sua execução na higiene bucal de forma satisfatória pode ser trabalhosa devido à dificuldade do desenvolvimento de habilidades e à necessidade de alterações de hábitos de higiene já adquiridos.

A educação em saúde tem como principal objetivo causar uma mudança de atitude no paciente em relação aos hábitos com a saúde bucal, que é alcançada através da criação ou mudança de percepção por parte do paciente. Para que se alcancem estas mudanças, é de fundamental importância a motivação do paciente. A motivação humana é muito complexa e está baseada numa combinação de expectativas, ideias, crenças, sentimentos, esperanças, atitudes, valores que iniciam, mantêm e regulam o comportamento (DITTERICH et al., 2007).

A motivação é um requisito indispensável para o aprendizado, devendo ser trabalhada o mais precocemente possível, assim que se iniciar o desenvolvimento da capacidade de compreensão do indivíduo. É um processo pessoal, interno, que determina a direção e a intensidade do comportamento humano para promover a saúde bucal e melhorar a qualidade de vida.

Para o controle eficaz do biofilme dental, a escovação precisa ser orientada e supervisionada

pelo profissional, sendo a motivação do paciente fundamental para se conseguir melhores resultados. A eliminação dos depósitos microbianos exige métodos mecânicos de higiene bucal que têm a necessidade de serem ensinados e treinados com o paciente. Grande parte das pessoas sabe que para ter saúde bucal é preciso escovar os dentes diariamente. Mesmo assim, na maioria das vezes, a higiene bucal é deficiente. As técnicas de controle do biofilme requerem tempo e destreza e, conseqüentemente, o paciente só participa adequadamente quando bem motivado (VALARELLI et al., 2011).

A motivação do paciente é muito mais importante do que apenas o aprendizado de uma técnica de escovação, pois é preciso que o mesmo esteja consciente de que a higienização é importante para si (LASCALA; MOUSSALLI, 1997).

De acordo com Rodrigues et al. (2002) é importante oferecer aos pacientes “auto-suficiência odontológica”, no sentido de torná-los capazes de se auto-diagnosticarem e se cuidarem. Com isso, excelentes resultados têm sido obtidos após evidência do biofilme dental, pois, assim, o paciente reconhece as áreas que necessitam serem limpas e sente-se responsável por sua saúde bucal.

As soluções evidenciadoras devem fazer parte dos instrumentos de combate ao biofilme dental, pois são fundamentais na orientação da escovação, já que identificam as áreas envolvidas pelos depósitos microbianos, atuando então como agentes motivadores.

De acordo com Petry e Pretto (2003), os principais objetivos dos evidenciadores de biofilme dental são o estímulo visual de motivação e a identificação de áreas onde deve ser aprimorada a higiene bucal.

Pesquisa realizada por Almeida et al. (2003) com relação à promoção de saúde bucal através da orientação, motivação e controle de biofilme em 132 crianças em creches de Alfenas (MG) mostrou que elas, ao fazerem uso da solução evidenciadora, demonstravam grande expectativa e interesse em aprender a removê-la, havendo com isso significativa redução do índice de placa inicial, comprovando que a orientação e motivação da criança são essenciais para promoção da saúde bucal.

Silva et al. (2004) avaliaram a influência do emprego de diferentes formas de apresentação de agentes evidenciadores de biofilme dental com relação à redução do índice de placa em 62 estudantes de uma escola pública de Piracicaba (SP). Verificou-se que, independente da forma de aplicação do evidenciador (pastilhas ou dentifrício), houve uma redução significativa do índice de placa, o que demonstrou o efeito motivador do evidenciador na população estudada.

CORANTES

Segundo a Resolução CNNPA nº 44, de 1977 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1977), considera-se corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de um determinado produto. Os corantes podem ser orgânicos (natural e sintético) e inorgânicos. Mediante emprego de processo tecnológico adequado, os corantes orgânicos naturais são obtidos a partir de vegetais ou, eventualmente, de animais, e os corantes orgânicos sintéticos são obtidos por síntese orgânica. Os corantes orgânicos sintéticos são divididos em artificiais e orgânicos sintéticos idênticos ao natural. Denomina-se artificial o corante não encontrado em produtos naturais, e orgânico sintético idêntico ao natural o corante cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural. Os corantes

inorgânicos são obtidos a partir de substâncias minerais e submetidos a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego (BRASIL, 2010).

A maioria dos evidenciadores disponíveis no mercado apresenta em sua composição corantes orgânicos sintéticos, os quais têm sido comumente empregados em função de sua comprovada eficiência. Tal constatação fez com que o uso dos reveladores se tornasse um excelente recurso como fonte de motivação para estimular e auxiliar o paciente na realização de sua higiene dental, bem como conscientizá-lo quanto à presença e necessidade de remoção do biofilme (EMMI, 2006). Dentre as formas de aplicação dos evidenciadores, as mais utilizadas são pastilhas ou soluções.

Alguns corantes sintéticos utilizados na formulação de evidenciadores são descritos em patentes americanas. As patentes US. Pat. 3,309,274, US. Pat. 3,624,219, US. Pat. 3,997,658 e US. Pat. 4,064,229 são referentes à utilização do corante eritrosina.

As patentes US. Pat. 4,992,256 e US. Pat. 4,302,439 são referentes aos corantes vermelho 40 e acid red 33, respectivamente.

Na patente US. Pat. 3,309,274, Brilliant (1967) avaliou os corantes fluorescentes eritrosina, verde FD&C N° 8, vermelho FD&C N° 19, vermelho FD&C N° 22, vermelho FD&C N° 28, amarelo FD&C N° 7 e amarelo FD&C N° 8, os quais são visíveis apenas sob exposição a luz ultravioleta. Na patente US. Pat. 3,624,219, Perlitsh (1971) verificou que a eritrosina foi mais eficiente no evidenciamento do biofilme quando comparada aos corantes amaranço e azul brilhante, em virtude destes apresentarem elevada solubilidade em água e não colorirem satisfatoriamente as bactérias. Nas patentes US. Pat. 3,997,658 e US. Pat. 4,064,229, BLOCK; DERDIVANIS (1976; 1977) desenvolveram evidenciadores combinando os corantes eritrosina e azul FD&C N° 1, eritrosina e verde FD&C N° 3 e eritrosina e Hercules Green Shade 3. Os resultados da pesquisa mostraram que os reveladores coloriram distinta e seletivamente o biofilme de acordo com sua maturidade. Skaggs et al. (1991), na US. Pat. 4,992,256, desenvolveram um evidenciador contendo o corante vermelho 40 e o compararam a outros dois reveladores cujos corantes utilizados foram eritrosina e eosina. Neste trabalho, o vermelho permitiu uma melhor visualização do biofilme e sabor mais agradável quando comparado aos outros evidenciadores. Além disso, não coloriu demasiadamente a língua, gengiva e tecidos adjacentes e foi facilmente removido. Na patente US. Pat. 4,302,439, Selwyn (1981) mostrou que o corante acid red 33 foi facilmente removido dos lábios e gengivas dois minutos após a realização da higiene bucal. O mesmo comportamento não foi observado quando a eritrosina foi utilizada como corante.

Muitos corantes evidenciadores disponíveis no mercado e comumente utilizados por profissionais da área apresentam o inconveniente de causar possíveis efeitos colaterais locais e sistêmicos ao paciente (VIVO; ANAUATE NETO, 2001) e satisfazem apenas parte dos requisitos necessários para um evidenciador ideal, ou seja, ser atóxico, de fácil obtenção, aplicação, manipulação, remoção e armazenamento. Além disso, deve apresentar sabor agradável e coloração contrastante para facilitar a diferenciação com a gengiva marginal, não corar residualmente as mucosas labiais, jugal e gengival e as restaurações ou fissuras dentárias por demasiado tempo, não provocar irritação tissular e ser eficaz no evidenciamento do biofilme (SKAGGS et al., 1991).

Corantes sintéticos são largamente utilizados para os mais diversos fins e dominam as aplicações em alimentos, tecidos e fármacos, principalmente por apresentarem alta estabilidade às variações de condições de uso. No entanto, em função das contínuas

restrições legais ao uso de corantes sintéticos, particularmente os que apresentam efeitos cancerígenos (NAZARÉ et al., 1996; PAULA, 2007), o interesse por corantes naturais é constante e muitos estudos sobre novas fontes, métodos de extração e técnicas de estabilidade vêm sendo realizados ao longo dos anos.

ANTOCIANINAS

Dentre os pigmentos naturais existentes na natureza, as antocianinas representam, juntamente com os carotenóides, a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Encontram-se amplamente distribuídas em flores, frutos e folhas (MACZ-POP et al., 2006). As antocianinas são uma alternativa viável para a substituição de corantes sintéticos em diversos segmentos, dentre os quais se destacam as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, devido à sua evidência em termos visuais e solubilidade em água, o que permite sua incorporação em uma grande variedade de produtos (MACZ-POP et al., 2006; POZO-INSFRAN et al., 2004; TERCI, 2004).

Além disso, os pigmentos antociânicos são consumidos pelo homem através de frutas e vegetais em geral há gerações, sem apresentar, aparentemente, qualquer efeito prejudicial à saúde. Essas substâncias fazem parte de um grupo muito importante de pigmentos naturais denominados flavonóides, cuja estrutura química básica é $-C_6-C_3-C_6-$, sendo que as duas partes da molécula com seis carbonos são anéis aromáticos. Diferentemente dos outros flavonóides, as antocianinas são capazes de absorver fortemente na região visível do espectro, conferindo uma infinidade de cores entre laranja, vermelho, púrpura e azul, dependendo do meio em que se encontram (STRINGHETA; BOBBIO, 2000). Quimicamente, são definidas como glicosídeos de antocianidinas. As antocianidinas ou agliconas têm como estrutura básica o cátion 2-fenilbenzopirilium, também denominado cátion flavilium (Figura 1) (CONSTANT, 2003).

As diversas formas antociânicas encontradas diferem entre si pelo número de grupos hidroxílicos presentes na aglicona e grau de metilação destes, pela natureza, número e sítio de ligação dos açúcares e pelo número e natureza de ácidos alifáticos e/ou aromáticos ligados à molécula de açúcar (STRINGHETA; BOBBIO, 2000).

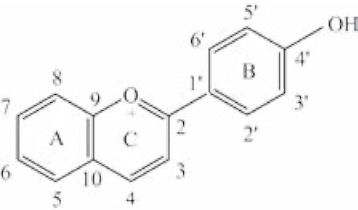


Figura 1. Cátion 2-fenilbenzopirilium ou flavilium (R1 = açúcar, R2 e R3 =H/OH/OCH3) (Adaptado de ALBARICI et al., 2006).

Assim como as antocianidinas, as antocianinas (Figura 2) possuem um grupo hidroxila nas posições C3, C5 e C7. No entanto, somente nas antocianinas, uma ou mais destas hidroxilas estão ligadas a açúcares que ocorrem como mono, di e/ou triglicosídeos. As

posições ocupadas pelos açúcares, em ordem de preferência, são: C3, C5, C7, C3', C4' e C5'. Quando há apenas uma substituição com glicosídeo, a posição C3 é preferencial. Quando dois açúcares estão presentes, geralmente um está na posição C3 e o outro pode estar em C3 como um dissacarídeo ou nas posições C5, C7, C3', C4' e C5' (FAVARO, 2008). Na Figura 2, o grupo R1 é sempre representado por açúcares, o que caracteriza as antocianinas. Quando este grupo é um hidrogênio, trata-se de uma molécula de antocianidina.

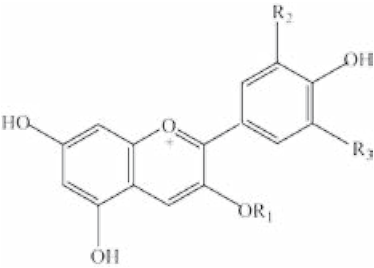


Figura 2. Estrutura química básica de uma antocianina (R1 = açúcar, R2 e R3 = H/OH/OCH3) (Adaptado de KONG et al., 2003).

A coloração e/ou estabilidade das antocianinas depende de muitos fatores como concentração, tipo de solvente, temperatura de extração e armazenamento, exposição à luz, variações de pH, estrutura química da molécula e presença de substâncias capazes de reagir reversível ou irreversivelmente com a antocianina (KIRCA et al., 2006; LOPES, 2002; MACZ-POP et al., 2006; REVILLA et al., 1998; TÜRKER; ERDOGDU, 2006).

O pH é certamente o fator mais importante, uma vez que, em soluções aquosas, as três estruturas que a água pode apresentar (H⁺, OH⁻ e H₂O) são altamente reativas com os pigmentos antocianínicos. Dependendo do grau de acidez ou alcalinidade, as antocianinas assumem diferentes estruturas químicas e, conseqüentemente, apresentam distintas colorações (CONSTANT, 2003). A Figura 3 mostra as diferentes estruturas químicas assumidas pelas antocianinas em função do pH.

A faixa de pH encontrada nos vacúolos celulares das plantas não é favorável termodinamicamente à presença do cátion flavilium, o que levou a natureza a empregar várias técnicas para estabilizar as espécies responsáveis pela coloração das antocianinas (FREITAS, 2005). Um dos casos mais ilustrativos é o da hortênsia (*Hydrangea macrophylla*), cujo pigmento encontrado tanto nas flores azuis como nas rosas é a delfinidina 3-glicosídeo (YOSHIDA et al., 2003). Nas plantas de floração azul, o pH dos vacúolos celulares é 4,1. Já nas hortênsias de pétalas rosa o pH vacuolar é 3,3. Os fatores que explicam a existência do cátion flavilium em pHs tão elevados e a diferença de cores para a mesma antocianina são a atuação de outros polifenóis como copigmentos e a concentração de íons Al³⁺ nos vacúolos (FREITAS, 2005). A copigmentação é um dos fatores mais importantes na variedade e estabilidade de cores no reino vegetal. O fenômeno é resultado da associação do cátion flavilium e da base quinonoidal com outros metabólitos presentes no meio

celular, denominados copigmentos. Os copigmentos são geralmente compostos fenólicos, flavonóides não antocianínicos e ácidos alifáticos (GONNET, 1998) que não absorvem na região visível, mas ao interagirem com a antocianina provocam um desvio da absorção para comprimentos de onda maiores e um aumento na intensidade da coloração da antocianina (FREITAS, 2005).

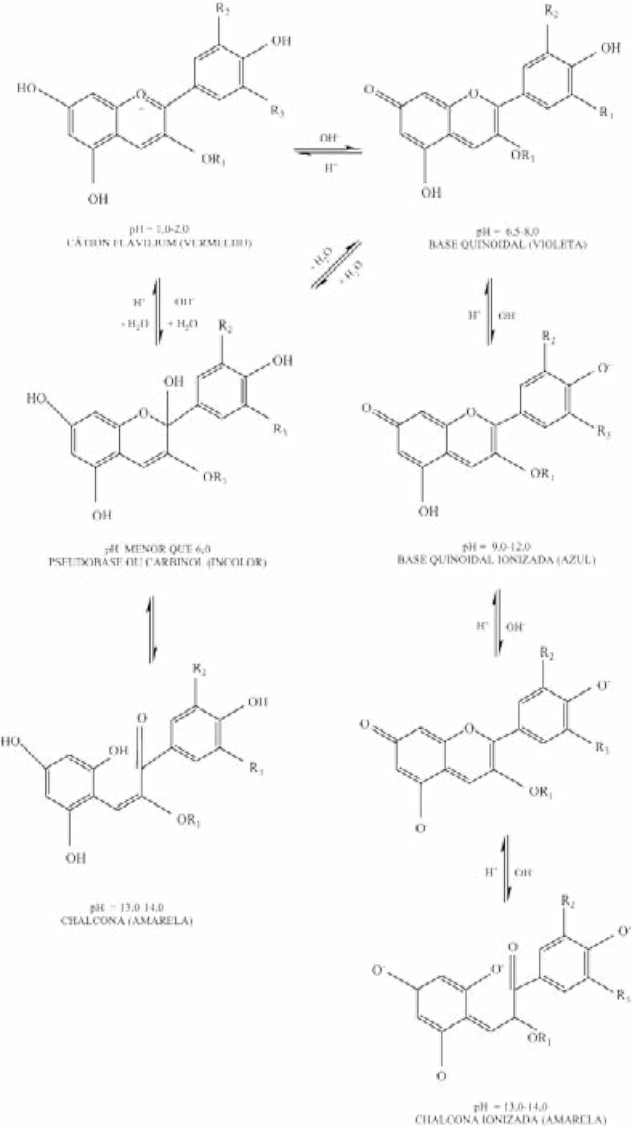


Figura 3. Transições das estruturas das antocianinas em função do pH (R1 = açúcar, R2 e R3 = H/OH/OCH3) (Adaptado de ALBARICI et al., 2006; CONSTANT, 2003; FAVARO, 2008; FREITAS, 2005).

A escolha do método de extração de antocianinas depende largamente do propósito da aplicação, bem como da natureza antociânica da matéria-prima (CONSTANT, 2003). No caso de aplicações industriais, é importante que o método seja simples, rápido, de baixo custo e que utilize solventes extratores de baixa toxicidade (FREITAS, 2005). Fatores como tempo de maceração, área e tempo de contato entre solvente e soluto, tipo de solvente ou tratamentos que provoquem a destruição das células da epiderme da casca aumentam o rendimento do processo (CONSTANT, 2003).

Por serem hidrossolúveis, as antocianinas são facilmente extraídas com solventes polares. Solventes alcoólicos, como metanol e etanol, são os mais comumente utilizados. Embora a extração com álcool metílico seja mais eficiente, o etanol é preferencialmente utilizado devido a sua menor toxicidade. Solventes extratores alcoólicos acidificados também têm sido empregados com o propósito de favorecer a extração, pois auxiliam a penetração do solvente nos tecidos das frutas e vegetais, além de aumentar a estabilidade dos extratos por dificultar o aparecimento de fungos que degradam as antocianinas (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; CONSTANT, 2003; FAVARO, 2008).

No entanto, o uso de solventes ácidos no processo de extração deve ser cauteloso, pois o excesso de ácido pode levar à formação de antocianidinas e outros flavonóides por hidrólise. Neste caso, em estudos quantitativos, a hidrólise poderia gerar resultados superestimados da concentração total de antocianinas, principalmente se a espectrofotometria for o método de análise empregado na quantificação (REVILLA et al., 1998).

Outros solventes empregados em alguns métodos de extração são o dióxido de enxofre (SO₂), em meio aquoso ou alcoólico, e acetona. A extração com SO₂ geralmente apresenta maiores rendimentos em termos de concentração de corante, grau de pureza do extrato, intensidade de coloração e estabilidade do produto (CONSTANT, 2003). A principal vantagem da acetona como solvente extrator seria a maior facilidade de secagem dos extratos após o término do processo, por se tratar de um solvente mais volátil e, conseqüentemente, requerer temperatura de ebulição menor. Porém, a aplicação da acetona como solvente extrator em rotina industrial não é vantajosa devido à maior toxicidade e periculosidade, quando comparada com solventes aquosos e alcoólicos (FAVARO, 2008).

Por serem substâncias termicamente instáveis, temperaturas de extração superiores a 60°C podem provocar a degradação térmica das antocianinas e afetar a concentração das mesmas nos extratos e a estabilidade destes, por favorecer a extração conjunta de ácidos fenólicos e taninos, além da formação de complexos com proteínas (JING; GIUSTI, 2007). As antocianinas são comumente identificadas e quantificadas através do método do pH diferencial e de técnicas espectrofotométricas e cromatográficas. A ressonância magnética nuclear e a espectrometria de massas são utilizadas na identificação de pigmentos ainda desconhecidos e/ou com estrutura química complexa.

Embora inúmeras espécies vegetais sejam consideradas fontes potenciais de antocianinas, poucas são empregadas comercialmente em função de aspectos econômicos, técnicos e legais.

Uva, framboesa, amora, ameixa, cereja, jabuticaba, figo, amora e maçã são algumas frutas já extensivamente estudadas. Cereais, legumes, tubérculos (repolho roxo, rabanete, berinjela e feijão) e diversas flores e sementes (girassol e inflorescência do capim gordura) têm sido alvos de estudo e muitos dados já são disponíveis no que diz respeito à composição da fração antociânica (MALLACRIDA; MOTTA, 2006). Diante disso, esforços têm sido feitos

no sentido de encontrar outras fontes de antocianinas que, além de estáveis, sejam viáveis, não apenas em termos tecnológicos, como mercadológicos e econômicos.

Evidenciadores à base de corantes naturais são descritos nas patentes US. Pat. 4,431,628 (GAFFAR, 1984), US. Pat. 4,517,172 (SOUTHARD, 1985) e US. Pat. 7,182,935. De acordo com Emmi e Rocha (2001), o desenvolvimento de evidenciadores onde a população conheça seus componentes e estes sejam naturais e façam parte do seu cotidiano deve favorecer sua utilização como agente motivador à higiene bucal, podendo levar a uma opção de consumo mais saudável.

Na patente US. Pat. 4,431,628, os corantes betaxantinas (coloração amarela) e betacianinas (coloração vermelha), pertencentes à classe das betalaínas, foram extraídos da beterraba e os evidenciadores apresentados na forma de comprimido, solução, gel e aerossol. A patente US. Pat. 4,517,172 descreve o emprego de extratos de sanguinarina obtidos das plantas *Sanguinaria canadensis*, *Macleaya Cordata*, *Corydalis sevcetvoozii*, *C. ledebouni*, *Chelidonium majus* e de uma mistura destas. No entanto, a visualização do biofilme só foi possível através da exposição deste a luz ultravioleta, o que inviabiliza o seu uso por pacientes em casa.

PROPOSTA DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA: EVIDENCIADOR DE BIOFILME DENTAL UTILIZANDO PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS DO AÇAÍ

A observação de que os dentes e lábios ficavam corados ao se ingerir o açaí despertou o interesse para testar se esta coloração apresentava seletividade e se fixava ao biofilme dental, o que poderia ser um excelente aliado dos profissionais da Odontologia, estimulando a higiene bucal. Esta hipótese propiciou o desenvolvimento de um produto com tecnologia inovadora, o que aconteceu em duas etapas, firmando uma parceria entre Embrapa Amazônia Oriental e UFPA. Os pigmentos antociânicos foram extraídos no Laboratório de Corantes Naturais da Embrapa Amazônia Oriental, no qual foram realizados diversos estudos para identificação de vegetais da flora Amazônica produtores de corantes (NAZARÉ, 1996; NAZARÉ et al., 1996; NAZARÉ; MARTINS, 1996).

Emmi e Rocha (2001), após extração desses pigmentos, desenvolveram e testaram um produto que evidenciava seletivamente o biofilme dental. A elaboração do produto evidenciador, assim como os testes de verificação de eficácia foram realizados nas clínicas da Faculdade de Odontologia da UFPA. Foi necessária a elaboração de quatro composições evidenciadoras teste até se chegar a um produto final que conseguiu evidenciar o biofilme dental oferecendo um sabor agradável e um contraste de coloração com a superfície dental e demais tecidos moles bucais. Nesta etapa, o objetivo principal foi verificar a eficácia do produto desenvolvido com o corante à base de açaí na identificação de sítios nos dentes comprometidos pelo biofilme. Para isso, foi utilizado como parâmetro, o Índice de Placa Visível (IPV), adaptado por Axelsson e Lindhe (1974), que preconiza o registro quanto à presença ou ausência de biofilme em todas as superfícies de seis dentes-índices, antes e após a aplicação do produto corante. Estes testes foram realizados com 48 estudantes da Faculdade de Odontologia da UFPA. Os resultados desta etapa mostraram a eficácia do produto, ao registrar que quase dois dentes, onde não era observado biofilme através do método visual, se mostravam comprometidos pelos depósitos microbianos ao usar o evidenciador.

Estes resultados propiciaram o registro da patente US. Pat. 7,182,935, na qual foram

desenvolvidas soluções aquosa e alcoólica evidenciadoras de biofilmes dentais à base de corantes naturais extraídos dos frutos do açaí (NAZARÉ et al., 2007).

Para validar a eficácia do produto evidenciador, Emmi (2006) comparou a solução à base de antocianinas a dois evidenciadores com corantes sintéticos muito utilizados na prática clínica, Replak® (corante azul/vermelho alimentício) e Plakstesim® (fucsina). Nesta fase, os testes foram realizados em 42 alunos de graduação da Faculdade de Odontologia da UFPA, utilizando os mesmos parâmetros da primeira etapa: a presença ou ausência de biofilme em todas as superfícies dentárias de seis dentes-índices, antes e após a utilização dos corantes, com intervalo de sete dias entre as análises, utilizando para isso, o Índice de Placa Visível (IPV). Os resultados comprovaram que o revelador desenvolvido mostrou-se superior quanto à identificação do biofilme dental, quando comparado estatisticamente aos evidenciadores comerciais, com nível de significância menor que 0,01. Isso permite afirmar que o evidenciador desenvolvido é uma alternativa promissora para o mercado odontológico, levando em consideração que existe uma tendência, na atualidade, à maior utilização de corantes naturais, além do aproveitamento da biodiversidade amazônica, colaborando para a agregação de valor de fontes naturais regionais.

Referências

- ALBARICI, T. R.; PESSOA, J. D. C.; FORIM, M. R. **Efeito das variações de pH sobre as antocianinas na polpa de açaí**: estudos espectrofotométricos e cromatográficos. Comunicado técnico. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 78).
- ALMEIDA, A. C. P.; ZANETTI, H. H. V.; PEIXOTO, A. D.; BARROS, C. D. R.; SEPTÍMIO, D. M.; BUENO, G. C. M. Promoção de saúde bucal através de orientação, motivação e controle de placa. **Revista Brasileira de Odontologia**, Rio de Janeiro, v. 60, n. 6, p. 387- 389, 2003.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução CNNPA nº 44, de 1977. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 01 nov. 2011
- ARMITAGE, G. C. Periodontal diagnoses and classification of periodontal diseases. **Periodontology 2000**, Copenhagen, v. 34, p. 9-21, 2004.
- AXELSSON, P.; LINDHE, J. The effect of a preventive program on dental plaque, gingivitis and caries in school children. **Journal of Clinical Periodontology**, Copenhagen, v. 1, p. 126-138, 1974.
- BLOCK, P. L.; DERDIVANIS, J. P. **Dental plaque disclosing compositions**. U.S. n. 3,997,658. 14dez1976.
- BLOCK, P. L.; DERDIVANIS, J. P. **Dental plaque disclosing agent**. US. Pat. 4,064,229. 20dez1977.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Relatório do Levantamento Nacional de Saúde Bucal**: SB Brasil 2010: Resultados Principais. Brasília, 2011. 92 p.
- BRILLIANT, H. **Use of fluorescent dyes in dental diagnostic methods**. U.S. n. 3,309,274. 14mar1967.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNANDEZ, M. L.; PAEZHERNANDEZ, M. E.; RODRIGUEZ, J. A.; GALAN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, London, v. 113, p. 859–871, 2009.
- CCAHUANA-VÁSQUEZ, R. A.; CURY, J. A. S. mutans biofilm model to evaluate antimicrobial substances and enamel desmineralization. **Brazilian Oral Research**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 135-141, 2010.
- CONSTANT, P. B. L. **Extração, caracterização e aplicação de antocianinas de açaí (Euterpe oleracea M.)**. 2003. 183 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

DAGLIA, M.; TARSI, R.; PAPETTI, A.; GRISOLI, P.; DACARRO, C.; PRUZZO, C.; GAZZANI, G. Antiadhesive effect of green and roasted coffee on Streptococcus mutans adhesive properties on saliva-coated hydroxyapatite beads. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 1225-1229, 2002.

DANESHMEHR, L.; MARTIN, K.; NIKAIDO, T.; TAGAMI, J. Effects of root dentin surface coating with all-in-one adhesive materials on biofilm adherence. **Journal of Dentistry**, Bristol, v. 36, n. 1, p. 33-41, 2008.

DE ROSSO, V. V.; HLEBRAND, S.; MONTILLA, E. C.; BOBBIO, F. O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A. Z. Determination of anthocyanins from acerola (Malpighia emarginata DC) and açaí (Euterpe oleracea Mart.) by HPLC-PDAMS/MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, Sandiego, v. 21, p. 291-299, 2008.

DITTERICH, R. G.; PORTERO, P. P.; WAMBIER, D. S.; PILATTI, G. L.; SANTOS, F. A. Higiene bucal e motivação no controle do biofilme dental. **Odontologia Clínico-Científica**, Recife, v. 6, n. 2, p. 123-128, 2007.

DOS SANTOS, G. M.; MAIA, G. A.; SOUZA, P. H. M.; COSTA, J. M. C. Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (Euterpe oleracea Mart). **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v. 58, n. 2, p. 189-192, 2008.

EMMI, D. T. **Análise comparativa da eficácia de evidenciadores de placa dental a base de corantes naturais x sintéticos**. 2006. 55 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

EMMI, D. T.; ROCHA, P. O. **A Odontologia e a biodiversidade amazônica**: elaboração de um evidenciador de placa bacteriana a partir de corantes naturais. 2001. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Odontologia) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

FAVARO, M. M. A. **Extração, estabilidade e quantificação de antocianinas de frutas típicas brasileiras para aplicação industrial como corantes**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FREITAS, A. A. Reatividade química e fotoquímica de antocianinas em sistemas organizados. 2005. 182 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GAFFAR, M. C. S. Natural dye indicator for dental plaque. U.S. n. 4,431,628. 14fev1984.

GALLORI, S.; BILIA, A.; BERGONZI, M.; BARBOSA, W.; VINCIERI, F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of Euterpe oleracea Mart. (Açaí palm). **Chromatographia**, New York, v. 59, n. 11-12, p. 739-743, 2004.

GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A

colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, London, v. 63, n. 3, p. 409- 415, 1998.

HOJO, K.; NAGAOKA, S.; OHSHIMA, T.; MAEDA, N. Bacterial Interactions in Dental Biofilm Development. **J Dental Research**, [S. l.], v. 88, n. 11, p. 982-990, 2009.

HONKALA, S.; HONKALA, E.; NEWTON, T.; RIMPELÄ, A. Toothbrushing and smoking among adolescents: agregation of health damaging behaviours. **Journal of Clinical Periodontology**, Copenhagen, v. 38, p. 442-448, 2011.

JING, P.; GIUSTI, M. M. Effects of extraction conditions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (Zea mays L.) color extract. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n. 7, p. C363-C368, 2007.

JUIZ, P. J. L.; ALVES, R. J. C.; BARROS, T. F. Uso de produtos naturais como coadjuvante no tratamento da doença periodontal. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 134-139, 2010.

KONG, J. M.; CHIA, J. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, New York, v. 64, p. 923-933, 2003.

LASCALA, N. T.; MOUSSALLI, N. H. Higienização Bucal: Fisioterapia: Aspectos Preventivos em Odontologia. In: **PREVENÇÃO na Clínica Odontológica: Promoção de Saúde Bucal**. São Paulo: Artes Médicas, 1997. cap. 9. p. 119-143.

LOPES, T. J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. 2002. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MACZ-POP, G. A.; RIVAS-GONZALO, J. C.; PÉREZ-ALONSO, J. J.; GONZALÉZPARAMÁS, A. M. Natural occurrence of free anthocyanin aglycones in beans (Phaseolus vulgaris L.). **Food Chemistry**, London, v. 94, n. 3, p. 448-456, 2006.

MALLACRIDA, S. R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 59-82, 2006.

MARSH, P. D. Are dental disease examples of ecological catastrophes? **Microbiology**, Reading, v. 149, n. 2, p. 279-294, 2003.

MARTINS, M. D.; FRANÇA, C. M. Histopatologia da cárie dentária. In: **REMOÇÃO química e mecânica do tecido cariado: Abordagem sobre o tratamento minimamente invasivo da doença cárie**. São Paulo: Gen Santos Editora, 2010. cap. 4. p. 31-39.

MEDEIROS, U. V. Aspectos gerais no controle da placa bacteriana: controle da placa em saúde pública. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, São Paulo, v. 45, n.3, p. 479-483, 1991.

MENEZES, T. E. C. **Influência do extrato de araçá (*Psidium cattleianum*) e aroeira do sertão (*Myracrodruon urundeuva*) na prevenção à cárie em modelos animais.** 2006. 53 f. Dissertação (Mestrado em Odontopediatria) - Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2006.

NAZARÉ, R. F. R. Obtenção e aplicação de corantes naturais. In: BENEFICIAMENTO de produtos naturais. Universidade Federal do Pará . Belém: Daimler-Benz/POEMA, 1996.

NAZARÉ, R. F. R.; ALVES, S. M.; BARBOSA, W. C.; RODRIGUES, I. A.; FARIA, L. J. G.; KUSUHARA, K. Estudo para identificação de vegetais produtores de corantes ocorrentes na flora Amazônica. In: GERAÇÃO de tecnologia agroindustrial para o desenvolvimento do trópico úmido. Belém: EMBRAPA – CPATU/JICA, 1996. p. 173- 195.

NAZARÉ, R. F. R.; EMMI, D. T.; BARROSO, R. F. F.; ROCHA, P. O. **Bacterial plaque evidencing composition based on natural colorants.** U.S. n. 7,182,935. 2007.

NAZARÉ, R. F. R.; MARTINS, C. S. Avaliação dos conteúdos de norbixina e bixina de progênes de urucum, em função do tempo de demora para análise. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORANTES NATURAIS E SIMPÓSIO BRASILEIRO DE URUCUM, 3., 1996, Porto Seguro. [S.l.: s. n.], 1996.

NOGUEIRA, O. L.; FIGUEIRÊDO, F. J. C.; MÜLLER, A. A. **Açaí.** Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2005. 137 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Sistemas de Produção, 4).

PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food research international**, Barking, v. 40, p. 620-628, 2007.

PAULA, G. A. **Caracterização físico-química e estudo do escurecimento enzimático em produtos derivados de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.).** 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

PERLITSH, M. J. **Plaque-disclosing composition and package system.** U.S. n. 3,624,219. 1971.

PETRY, P. C.; PRETTO, S. M. Educação e Motivação em Saúde Bucal. In: PROMOÇÃO de Saúde Bucal: Paradigma, ciência e humanização. 3. ed. São Paulo: Artes Médicas, 2003. cap. 18. p. 371-386.

POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of açaí. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 1539-1545, 2004.

REVILLA, E.; RYAN, J. M.; MARTIN-ORTEGA, G. Comparison of several procedures

used for the extraction of anthocyanins from red grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 11, p. 4592-4597, 1998.

RODRIGUES, C. R. M. D.; RAMIRES-ROMITO, A. C. D.; ZARDETTO, C. G. D. Abordagem Educativa-Preventiva Em Odontopediatria. In: ODONTOLOGIA: Odontopediatria/Prevenção. 20º CIOSP: Arte, ciência e técnica. São Paulo: Artes Médicas, 2002. cap. 7. p. 113-136.

ROGEZ, H. **Açaí:** preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: UFPA, 2000.

SELWYN, S. L. **Method of disclosing dental plaque with D and C Red 33.** U.S. n. 4,302,439. 24nov1981.

SILVA, D. D.; GONÇALO, C. S.; SOUSA, M. L. R.; WADA, R. S. Aggregation of plaque disclosing agent in a dentifrice. **Journal of Applied Oral Science**, Bauru, v. 12, n. 2, p. 154-158, 2004.

SKAGGS, J. M.; DICKSON, R. E.; BOWERS, J. H.; TAVSS, E. A. **Plaque disclosing compositions.** U.S. n. 4,992,256. 12fev1991.

SOARES-GERALDO, D. **Aderência bacteriana à superfície de esmalte dental irradiado por lasers com parâmetros para prevenção de cárie.** 2009. 146 f. Dissertação (Mestrado em Dentística) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SOUTHARD, G. L. **Plaque disclosing agent.** U.S. n. 4,517,172. 14mai1985.

SPOLIDORIO, D. M. P.; ZUANON, A. C. C.; ZUANON, J. A. Biofilme dentário. **Revista Paulista de Odontologia**, São Paulo, v. 5, p. 27-29, 2003.

STRINGHETA, P. C.; BOBBIO, P. A. Copigmentação de antocianinas. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, [S. l.], n. 14, p. 34-37, 2000.

TERCI, D. B. L. **Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas.** 2004. 224 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TÜRKER, N.; ERDOGDU, F. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 76, n. 4, p. 579-583, 2006.

VALARELLI, F. P.; FRANCO, R. M.; SAMPAIO, C. C.; MAUAD, C.; PASSOS, V. A. B.; VITOR, L. L. R. Importância dos programas de educação e motivação para higiene bucal em escolas:

Impressão e acabamento
Gráfica Suprema - São Carlos
2013