**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Técnicas de remoção da adstringência e refrigeração de caqui ‘Giombo’

Mariana Ferraz Monteiro

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Fisiologia e Bioquímica de
Plantas

**Piracicaba
2011**

Mariana Ferraz Monteiro
Engenheiro Agrônomo

Técnicas de remoção da adstringência e refrigeração de caqui ‘Giombo’

Orientador:
Prof. Dr. **RICARDO ALFREDO KLUGE**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Fisiologia e Bioquímica de
Plantas

Piracicaba
2011

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Monteiro, Mariana Ferraz

Técnicas de remoção da adstringência e refrigeração de caqui 'Giombo' / Mariana Ferraz Monteiro. - - Piracicaba, 2011.
75 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.

1. Armazenagem em atmosfera modificada 2. Caqui - Conservação 3. Etanol
4. Maturação vegetal 5. Refrigeração 6. Tanino I. Título

CDD 634.451
M775t

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus pais:

Moacir Nazareno Monteiro e Maria Conceição Ferraz Monteiro.

Todo meu amor e carinho ao apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus todas as coisas boas que estão acontecendo na minha vida.

Ao Prof. Dr. Ricardo Alfredo Kluge pela orientação, conhecimento, paciência e amizade todos esses anos.

Ao Programa de Fisiologia e Bioquímica de Plantas pela instrução e suporte.

À secretária do Programa Maria Solizete G. Silva pela sua dedicação, lembretes, avisos, sempre muito atenciosa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento do trabalho e concessão de bolsa de estudo.

Ao Fernando Kazuhiro Edagi que proporcionou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sr. Mark Ide, que forneceu os frutos para realização dos experimentos. Sempre muito pronto e generoso.

A Mayla Majado da Silva, companheira de trabalho e com quem dividi de perto, toda essa experiência. Uma pessoa muito querida e que me ajudou muito.

Ao grupo Pcolheit (Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita da ESALQ /USP), toda minha admiração. O apoio na montagem dos experimentos, nas análises (inclusive nos finais de semana e horários pós-expediente), nas buscas dos frutos. E também nos momentos descontraídos de lazer e viagens a congressos. Foi uma honra ter feito parte desta equipe e poder dividir ótimos momentos na companhia de cada um de vocês.

Ao Prof. Dr. Ângelo Pedro Jacomino e Prof. Dr. Marcílio Almeida pela amizade, consideração e por disponibilizarem a estrutura dos seus laboratórios.

A Dr. Fabiana Fumi Sasaki sempre disposta a me ajudar nos meus trabalhos e correções. Muito prestativa e paciente.

Ao Dr. Juan Saavedra del Aguila pela enorme colaboração na produção deste trabalho.

As amigas queridas: Renata Ometto Berto, Juliana Ramiro, Rachel A. Negro Silva e Vanessa Gilbertoni pela amizade de todos estes anos e por fazerem parte da minha vida.

Ao Prof. Dr. Rogério Lopes Vieites, com quem comecei a trabalhar com pós-colheita. O meu carinho.

A Dr. Daniela Cristina C. Vitti, por se dispor em me ajudar com as análises de cromatografia gasosa.

A amiga querida Joana G. Fumes que mesmo de longe, tem sido uma pessoa muito importante. Por me ouvir e por ter sempre uma palavra de conforto.

A todos os amigos que fiz nesses anos estudando na Esalq. Em especial: Francynês Macedo, Ana Gomes, Luciane Mendes, Magda Andréia Tessmer, Fernanda Arikita, Cleucione Pessoa, Pedro Mansilla, Marco Aurálio Almonacid, Fausto Andres Ortiz Morea, Esteban Galeano. Pessoas muito queridas que sempre estiveram prontos em me ajudar quando foi preciso.

Aos amigos e familiares que sempre me passaram muita força, carinho e pensamentos positivos.

Enfim, a todos, o meu muito obrigada.

“Espere o melhor. Prepare-se para o pior. E receba o que vier”

Sempre!

(Provérbio Chinês)

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 DESENVOLVIMENTO.....	17
2.1 Revisão bibliográfica.....	17
2.1.1 Aspectos botânicos.....	17
2.1.2 Amadurecimento.....	18
2.1.3 Adstringência.....	19
2.1.4 Remoção artificial da adstringência.....	19
2.1.4.1 Remoção da adstringência com etanol.....	21
2.1.4.2 Remoção da adstringência com atmosfera modificada.....	22
2.1.5 Refrigeração.....	23
2.2 Experimentos.....	23
2.2.1. Remoção da adstringência de caqui 'giombo' com etanol em diferentes doses e tempos de exposição.....	23
2.2.1.1 Material e métodos.....	23
2.2.1.2 Resultados e discussão.....	27
2.2.1.3 Conclusão.....	35
2.2.2 Temperaturas para remoção da adstringência com etanol em caqui 'Giombo'.....	35
2.2.2.1 Material de métodos.....	35
2.2.2.2 Resultados e discussão.....	36
2.2.2.3 Conclusão.....	40
2.2.3 Remoção da adstringência de caqui 'Giombo' utilizando embalagem a vácuo.....	40
2.2.3.1 Material e métodos.....	40
2.2.3.2 Resultados e discussão.....	41
2.2.3.3 Conclusão.....	48
2.2.4 Remoção da adstringência de caqui 'Giombo' com etanol ou embalagem a vácuo e subsequente armazenamento refrigerado.....	48
2.2.4.1 Material e métodos.....	48
2.2.4.2 Resultados e discussão.....	49

2.2.4.3 Conclusão.....	57
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
REFERÊNCIAS.....	61
ANEXOS.....	67

RESUMO

Técnicas de remoção da adstringência e refrigeração de caqui 'Giombo'

O presente trabalho teve como objetivo a determinação das melhores condições para a remoção da adstringência de caqui 'Giombo', com relação à temperatura, concentrações e tempos de exposição ao etanol, além de uso da atmosfera modificada em embalagens plásticas. As melhores combinações foram utilizadas para remoção de adstringência sucedida de armazenamento refrigerado com o objetivo de prolongar o período de oferta dos frutos e a manutenção da qualidade. Para isso, foram realizados 4 experimentos. No primeiro, foram avaliados doses e tempos de exposição ao etanol, sendo os frutos expostos a $1,75\text{mL kg}^{-1}$ por 12 ou 24hs; e $3,50\text{mL kg}^{-1}$ por 12 e 24hs antes de serem armazenados a 1°C por 20 dias. No segundo experimento, foram avaliadas temperaturas de armazenamento, sendo elas 5°C , 10°C e 15°C , para remoção da adstringência utilizando-se a melhor concentração e tempo de exposição ao etanol do experimento anterior ($1,75\text{mL kg}^{-1}$ por 12hs). O terceiro experimento consistiu na utilização da atmosfera modificada na remoção da adstringência. Os frutos foram selados a vácuo em diferentes filmes plásticos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) e polinyon (PN), todos com $20\mu\text{m}$ de espessura, e mantidos embalados por 3 e 5 dias a 22°C . No quarto experimento, utilizou-se da melhor dose de etanol ($1,75\text{mL kg}^{-1}$ por 12hs), melhor embalagem selada a vácuo (PN) e subsequente armazenamento refrigerado por 30, 60 e 90 dias a 5°C . A aplicação de $1,75\text{mL kg}^{-1}$ por período de 12hs mostrou-se suficiente para remoção total da adstringência de caquis. As temperaturas de 5°C , 10°C e 15°C não são recomendáveis para a aplicação de etanol com o objetivo de remover a adstringência dos caquis. O uso de PN é eficiente na remoção da adstringência de caqui 'Giombo', sendo que os frutos acondicionados neste filme podem ser armazenados até 90 dias a 5°C .

Palavras-chave: *Diospyros kaki* (L.); Frigoconservação; Destanização; Amolecimento; Atmosfera modificada

ABSTRACT

Techniques for astringency removal and cold storage of 'Giombo' persimmon

This study aimed to determine the best conditions for astringency removal of 'Giombo' persimmon with respect to temperature, concentration and exposure time to ethanol, and use of modified atmosphere in plastic films. The best combinations were used to remove the astringency of cold storage in order to extend the shelf life of fruit. For this purpose, 4 experiments were performed. In the first study were evaluated doses and times of exposure of fruit to ethanol. Fruit were exposed to 1.75mL kg⁻¹ by 12 or 24hs, and 3.50mL kg⁻¹ by 12 or 24hs. After, fruit were stored at 1°C for 20 days. In the second experiment, cold storage temperatures (5°C, 10°C and 15°C) were evaluated for astringency removal using the optimal concentration and exposure time to ethanol in the previous experiment (1.75mL kg⁻¹ for 12hs). The third experiment consisted in the use of modified atmosphere in the astringency removal. The fruit were vacuum sealed in plastic films: low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP) and polynylon (PN), all with 20µm thick, and maintained in these conditions for 3 and 5 days at 22°C. In the fourth experiment, the best dose of ethanol (1.75mL kg⁻¹ for 12hs) and package (PN) were used and fruit were cold stored for 30, 60 and 90 days at 5°C. The application of 1.75mL kg⁻¹ per 12hs period was sufficient to astringency removal of persimmons. The temperatures of 5°C, 10°C and 15°C are not recommended for application of ethanol in order to astringency remove of persimmons. The use of PN is effective in removing astringency in 'Giombo' persimmon, and the fruit packed in this film may be stored until 90 days at 5°C.

Keywords: *Diospyros kaki* (L.); Cold storage; Remove adstringency; Softening; Modified atmosphere

1 INTRODUÇÃO

As cultivares de caqui (*Diospyros kaki* L.) podem ser divididas em duas classes: as que não apresentam mudança na coloração de polpa em função da polinização e aquelas que apresentam um escurecimento da polpa na presença de sementes. Os frutos de caquizeiro cv. Giombo são classificados como variáveis, pois apresentam adstringência e polpa clara quando ocorre desenvolvimento partenocárpico do fruto e polpa escura e não adstringente na presença de sementes (CAMP-DALL'ORTO et al., 1996).

No Brasil a região de Mogi das Cruzes – SP é responsável por 60% da produção nacional de caqui, sendo que o caqui 'Giombo' é uma das principais cultivares plantadas na região.

Considerando que a maioria dos frutos de caqui 'Giombo' colhidos é de desenvolvimento partenocárpico, ou seja, apresenta adstringência, e que seu consumo é principalmente *in natura*, há a necessidade de se realizar tratamentos para remoção da adstringência (destanização). Dentre os métodos de remoção da adstringência de caqui estão: utilização de altas concentrações de dióxido de carbono ou baixa concentração de oxigênio; aplicação de carbeto de cálcio; aplicação de ácido acético e exposição à atmosfera com vapores de etanol.

A maioria dos produtores de caquis no Brasil apresenta propriedades pequenas e sistema de agricultura familiar. Considerando que estes não apresentam capital para adoção de câmaras de aplicação de dióxido de carbono, que é oneroso, a solução mais econômica e eficiente para a remoção da adstringência de caquis é a aplicação de vapor de etanol em câmaras fechadas.

O processo de remoção da adstringência consiste em polimerizar as moléculas de tanino, tornando-as insolúveis e, conseqüentemente, incapazes de reagir com as enzimas presentes na saliva. Tal polimerização das moléculas de tanino pode ser causada por ligações covalentes com moléculas de acetaldeído (C_2H_4O) ou por interações não covalentes com outros componentes presentes no citosol (MATSUO; ITOO, 1982).

A remoção da adstringência com aplicação de etanol consiste na entrada do vapor de etanol através da casca do fruto que posteriormente será transformado em acetaldeído pela ação da enzima álcool desidrogenase. Após o acúmulo de acetaldeído, este será utilizado para polimerizar as moléculas de tanino causando a remoção da adstringência (OSHIDA et al., 1996).

A aplicação de etanol mostrou-se mais eficiente que a aplicação de acetaldeído em frutos de caqui 'Hiratanenashi'. Esse fato pode ser explicado pela maior eficiência dos frutos em absorver etanol em comparação ao acetaldeído (FUKUSHIMA et al., 1991).

Um dos problemas na remoção da adstringência de caquis com etanol é a aceleração da perda de firmeza da polpa, o que pode inviabilizar precocemente a comercialização do fruto.

Outro método que pode ser utilizado para a remoção da adstringência de caqui é a atmosfera modificada. Com a utilização de embalagens, pode-se obter uma condição de anaerobiose com concentrações de dióxido de carbono mais altas e baixa quantidade de oxigênio. Essa anaerobiose promoverá a formação e acúmulo de acetaldeído que acabará por polimerizar as moléculas de tanino, destanizando os frutos (PESIS et al., 1986).

Segundo Edagi et al. (2009), as embalagens plásticas apresentam taxas de permeabilidade aos gases, que são variáveis em função do material, da espessura e da diferença de concentração interna e externa da embalagem. No entanto, utilizando embalagem com baixa permeabilidade ao dióxido de carbono promove o acúmulo deste devido à respiração dos frutos. Para o caqui ‘Giombo’, o uso de embalagens plásticas de polietileno de baixa densidade (PEBD) foi eficiente na remoção de adstringência. Porém, essas embalagens comprometeram a firmeza de polpa dos frutos (ANTONIOLLI et al., 2001).

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a determinação das melhores condições para a remoção da adstringência de caqui ‘Giombo’, com relação à temperatura, concentrações e tempos de exposição ao etanol e período de manutenção da atmosfera modificada em embalagens plásticas. As melhores combinações foram utilizadas para remoção de adstringência sucedida de armazenamento refrigerado com o objetivo de prolongar o período de oferta dos frutos e manutenção da qualidade.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Aspectos botânicos

O caquizeiro (*Diospyros kaki* L.) é originário do continente asiático, mais precisamente da China, onde, há séculos, foi levado para o Japão, sendo hoje cultivado em todo o mundo (SALUNKHE; DESAI, 1984; RAGAZZINI, 1985; MARTINS; PEREIRA, 1989). Introduzido no Brasil no final do século XIX, mostrou grande potencial de expansão, dado a excelente adaptação às condições brasileiras (PENTEADO, 1986). Os frutos apresentam ótima aceitação no mercado, devido ao excelente sabor, boa aparência e elevada qualidade nutricional (MARTINS; PEREIRA, 1989).

O caqui, pertencente ao gênero *Diospyros* da família *Ebenaceae*, possui quatro espécies de importância comercial, dentre as quais a *Diospyros kaki* é a mais importante. Originário da China teve seu maior desenvolvimento comercial no Japão, onde tem sido um fruto tradicional há séculos. Nos últimos trinta e cinco anos, houve um aumento na produção de caqui na Austrália, Nova Zelândia e América do Sul, devido ao seu grande potencial de exportação (COLLINS; TISDELL, 1995).

As cultivares de caquizeiro podem ser divididas em dois tipos distintos: aquelas cujos frutos não apresentam mudanças na coloração de polpa em função da polinização (constantes em relação à polinização – PC) e aquelas cujos frutos apresentam polpa clara quando não polinizados (sem sementes) e escura quando polinizados (com sementes) (variáveis em relação à polinização – PV). Cada um destes grupos pode ainda ser subdividido em adstringentes (A) e não-adstringentes (NA). Dessa forma, as cultivares de caquizeiro podem ser classificadas entre os tipos básicos: PCA (Taubaté, Hachiya, Pomelo e Rubi), PCNA (Fuyu, Jiro e Fukuhara) e PV, sendo que os frutos das cultivares de polinização variável podem ser adstringentes (PVA) (Aizumishirazu, Rama Forte e Giombo) ou não-adstringentes (PVNA) (Zenjimar, Shogatsu e Mizushima) (ITO, 1971; SEYMOUR et al., 1993).

Outra classificação que pode ser utilizada classifica o caqui em três grupos. O primeiro é denominado “sibugaki”, que compreende frutos de polpa sempre taninosa e de cor amarelada,

quer apresentam ou não sementes, sendo as principais cultivares: ‘Taubaté’, ‘Pomelo’, ‘Hachiya’ e ‘Coração de boi’. O segundo grupo, denominado “amagaki”, abrange frutos de polpa sempre não taninosa e de cor amarelada, apresentando ou não sementes. São chamados caquis doces ou duros, as principais cultivares são: ‘Fuyu’, ‘Jiro’, ‘Hanagoshi’ e ‘Fuyuhana’. O terceiro grupo é denominado “variável” e inclui frutos de polpa taninosa e de cor amarelada quando sem sementes e não taninosa (parcialmente ou totalmente), quando com uma ou mais sementes. Quando as sementes são numerosas a polpa é de cor escura, sendo, popularmente chamado caqui “chocolate”. As principais cultivares deste grupo são: Rama Forte, Giombo e Kaoru, (MARTINS; PEREIRA, 1989; CAMPO-DALL’ORTO et al., 1996).

2.1.2 Amadurecimento

O caqui é um fruto climatérico que apresenta baixa taxa de produção de etileno (C_2H_4), porém altamente sensível a este fitormônio, podendo perder a firmeza durante o manejo e o transporte se exposto ao etileno exógeno (CRISOSTO et al., 2011; KADER, 1997).

O etileno está relacionado aos processos de amadurecimento dos frutos, principalmente, em frutos climatéricos, como é o caso do caqui (WILLS et al., 1998). No caqui, o processo de perda de adstringência natural acompanha o amadurecimento. Porém, também ocorre perda de firmeza de polpa, o que acarreta em diminuição da vida útil dos frutos. O caqui quando exposto ao etileno tem rápido amadurecimento, acompanhado por uma redução significativa na firmeza da polpa, tornando-se um fruto frágil e extremamente suscetível a danos mecânicos, o que dificulta seu transporte e comercialização.

A perda da firmeza da polpa em caquis é decorrente de uma mudança drástica nas propriedades físico-químicas da parede celular, como a perda de polímeros de hemicelulose e de pectinas (WOOLF et al., 1997). O amolecimento ocorre devido ao aumento da atividade de enzimas de degradação de paredes celulares, tais como a celulase, a pectinametilesterase (PME) e a poligalacturonase (PG) (TAIRA et al., 1997).

2.1.3 Adstringência

As cultivares adstringentes de caqui apresentam, como principal característica, altos teores de taninos solúveis. Na boca, os taninos precipitam as proteínas presentes na saliva, principalmente a amilase, e se unem aos receptores de sabor, causando uma sensação de secura no palato, característica de alimentos adstringentes (ITTAH, 1993).

Caquis do tipo PCA podem conter mais de 5% de taninos três semanas após a antese, quando então os taninos solúveis começam a diminuir, atingindo o valor de 2% na colheita. Kato (1984) constatou alta correlação entre o grau de adstringência e a concentração de taninos solúveis, sendo que frutos contendo aproximadamente 0,25% de tanino mostravam-se ligeiramente adstringentes, enquanto aqueles contendo menos de 0,1% revelaram-se praticamente não adstringentes.

Tem sido proposto dois mecanismos que operam na perda natural da adstringência. No primeiro, parece haver dependência da produção etanol e, presumivelmente acetaldeído, pelas sementes durante o desenvolvimento dos frutos, estando associado aos tipos PVNA, PVA e PCA; enquanto o segundo mecanismo, constatado em frutos de cultivares do tipo PCNA, pareça estar relacionado ao menor tamanho das células de tanino, de baixo peso molecular e menor reatividade, do que ao grau de coagulação (TAYLOR, 1993).

2.1.4 Remoção artificial da adstringência

Os frutos dos grupos “sibugaki” e “variável” (quando sem sementes) apresentam polpa taninosa mesmo quando maduros, havendo, portanto a necessidade de remoção artificial da adstringência antes do consumo. São vários os produtos que podem ser utilizados para a remoção da adstringência do caqui, como carbeto de cálcio (popularmente denominado “carbureto”), etanol, ácido acético, etileno e água com cal (PENTEADO, 1986). Tais tratamentos estimulam o acúmulo de compostos voláteis na polpa dos frutos, como etanol e acetaldeído, e estas substâncias, especialmente o acetaldeído, induzem os taninos solúveis a se polimerizarem e formarem compostos insolúveis, resultando na perda da adstringência (SUGIURA; TOMANA, 1983; VIDRIH et al., 1994).

A remoção da adstringência com carbeto de cálcio é um processo muito utilizado no Brasil. Apesar de desenvolverem boa coloração, os frutos tratados com carbeto perdem rapidamente a firmeza, devendo ser consumidos no período de uma semana em função das dificuldades de conservação.

Dentre as técnicas atualmente utilizadas no Brasil, a exposição ao vapor de etanol é a que proporciona frutos de melhor qualidade, com polpa firme e vida útil por mais de 15 dias (MARTINS; PEREIRA, 1989; CHIOU et al., 2006; TERRA et al., 2006). Caquis 'Okira' colhidos no final de abril, cerca de 196 dias após a floração, foram submetidos aos seguintes processos de remoção da adstringência: aplicação de 1mL de ácido acético no cálice dos frutos ou imersão total dos frutos em solução de etanol 50% ou em solução de ácido 2-cloroetil-fosfônico (ethephon) 300mg L⁻¹. A concentração de tanino nos frutos submetidos aos diferentes processos de remoção da adstringência foi eliminada próximo ao 6º dia após a colheita, enquanto que os frutos controle ainda apresentavam cerca de 0,8% de tanino (BIASI; GERHARDT, 1992). Esses autores verificaram também que os frutos tratados com etanol apresentaram, após o processo de remoção da adstringência, resistência de polpa de 1,1kg cm⁻² superior àquela encontrada nos frutos tratados com ácido acético e ethephon.

A remoção da adstringência com altas concentrações de dióxido de carbono é o processo mais utilizado no mundo. Este método proporciona a manutenção da qualidade dos frutos, apresentando boa coloração de casca e polpa, sabor agradável e polpa firme. No Brasil é praticamente desconhecida por produtores e comerciantes (MUÑOZ, 2002).

A glicólise é a fase da respiração responsável pela quebra da molécula de glicose em duas moléculas de piruvato. Na presença de oxigênio, o piruvato é destinado ao mitocôndria, na qual ocorre o ciclo de Krebs e a cadeia transportadora de elétrons. Entretanto, em condições de anaerobiose (Figura 1), o piruvato é mantido no citosol, onde, através de uma reação catalisada pela enzima piruvato descarboxilase (PDC), é quebrado em dióxido de carbono e acetaldeído (ALBERTS et al., 2004; LEHNINGER et al., 2007; TAIZ; ZEIGER, 2009).

Figura 1 - Processo de formação do acetaldeído através do piruvato e do etanol (EDAGI; KLUGE, 2009)

2.1.4.1 Remoção da adstringência com etanol

A remoção da adstringência com etanol consiste no armazenamento dos frutos em câmaras sob condições que propiciem sua vaporização. A penetração do etanol no fruto ocorre, principalmente, através da superfície da casca e aumenta, proporcionalmente, em função de sua concentração na atmosfera circundante (KATO, 1984, 1987). Uma vez absorvido, o etanol é transformado em acetaldeído através da ação da enzima álcool desidrogenase (OSHIDA et al., 1996). O acetaldeído formado pode reagir com os taninos solúveis causando sua polimerização e tornando-os insolúveis (ITO, 1971).

Manabe (1982) constatou que o tratamento com etanol resultou em frutos contendo aproximadamente 13 vezes mais substâncias insolúveis que os frutos não tratados, o que torna o etanol um excelente agente destanizador. Entretanto, esse tratamento apresenta como desvantagem o amolecimento da polpa do fruto (ITTAH, 1993).

Taira et al. (1990) constataram que os caquis mais imaturos apresentaram maior rapidez na diminuição do teor de taninos solúveis sob temperatura de 20°C e submetidos ao tratamento com solução de etanol 30%. Constataram maior acúmulo de acetaldeído na polpa dos frutos jovens em relação aos frutos maduros. Taylor (1993) relatou que a remoção da adstringência ocorre mais rapidamente em frutos jovens em relação aos frutos mais maduros, possivelmente em função da conversão mais ativa do etanol a acetaldeído.

A remoção da adstringência mediante a exposição de caquis ‘Giombo’ ao vapor de etanol pôde ser realizada no período de 24 horas sob temperatura de 20°C e 95% UR. O melhor período para consumo dos frutos situou-se entre o 4º e o 8º dia após o tratamento, considerando-se que a partir do 4º dia a concentração de taninos solúveis ficou abaixo de 0,1%, imperceptível ao paladar, e a firmeza da polpa dos frutos se manteve aceitável durante o período de 8 dias posteriores ao tratamento (ANTONIOLLI et al., 2000). A temperatura de 30°C promoveu maior rapidez no processo de perda da adstringência, no entanto, os frutos apresentaram menor firmeza de polpa e maior perda de matéria fresca que os submetidos a 10 ou 20°C (ANTONIOLLI et al., 2002).

A exposição de caquis ‘Rama Forte’ à concentração de 1,70mL de etanol por kg de fruto, durante 6 e 12 horas, resultou na perda da adstringência e na manutenção da firmeza dos frutos por um período de 8 dias sob condições de 25°C e 90% UR. Frutos expostos durante 18-24 horas tornaram-se não adstringentes, no entanto, ocorreu perda de firmeza ao 4º dia de armazenamento (MUÑOZ, 2002). Comparando os seguintes tratamentos: 1,70mL de etanol por kg de fruto durante 6 horas e 70% de dióxido de carbono durante 18 horas, o mesmo autor observou que os caquis ‘Rama Forte’ expostos ao etanol necessitaram de um período de 5 dias para que houvesse a perda da adstringência, sendo que os frutos mantiveram-se medianamente firmes até o 14º dia de armazenamento a 25°C e 90% UR.

2.1.4.2 Remoção da adstringência com atmosfera modificada

A atmosfera anaeróbica pode ser utilizada como processo de remoção da adstringência. Em condições de anaerobiose, ocorre a formação de acetaldeído a partir do piruvato, reação esta catalisada pela enzima piruvato descarboxilase (BEN-ARIE; SONEGO, 1993). A atmosfera anaeróbica pode ser formada pela aplicação de gás nitrogênio (N₂), diminuindo assim a concentração de oxigênio ou aplicando-se dióxido de carbono. Pesis (1986) observou que a aplicação de gás carbônico foi mais eficiente na remoção da adstringência de caquis ‘Triumph’ que a aplicação de gás nitrogênio. O gás carbônico estaria relacionado com a formação de ácido málico, que posteriormente seria transformado em piruvato e em acetaldeído, assim, acelerando o processo de remoção de adstringência.

Utilizando-se embalagens plásticas é possível formar uma atmosfera interna com baixa concentração de oxigênio e alta concentração de dióxido de carbono, devido à respiração dos frutos. Tal concentração de gases é dependente da massa de frutos, e do tipo da embalagem, da área da embalagem e de sua taxa de permeabilidade dos gases (PESIS et al., 1986).

2.1.5 Refrigeração

A temperatura, aliada aos processos destanizadores, é muito importante. Em temperaturas elevadas, a taxa de respiração dos frutos é maior, seu metabolismo é acelerado, aumentando a velocidade de amadurecimento e senescência dos frutos (EDAGI et al., 2009).

Antoniolli et al. (2002) observaram que caquis ‘Giombo’ expostos durante 48 horas ao etanol a 30°C perderam a adstringência após 3 dias a 25°C, enquanto os frutos expostos a 10 e 20°C foram destanizados após 6 dias. Isso mostra que a alta temperatura pode beneficiar o processo de remoção da adstringência. Por outro lado, o uso de temperaturas muito baixas pode acarretar injúrias pelo frio, causando murchamento e perda de firmeza dos frutos. A injúria por frio provoca o enfraquecimento dos tecidos, tornando-os incapaz de desenvolver normalmente os processos metabólicos, o que geralmente é atribuído à alteração da permeabilidade da membrana lipídica (NISHIBA; MURATA, 1996; LYONS, 1973).

2.2 Experimentos

2.2.1 Remoção da adstringência de caqui ‘Giombo’ com etanol em diferentes doses e tempos de exposição

2.2.1.1 Material e Métodos

Os caquis da cultivar Giombo utilizada neste trabalho foram proveniente de uma propriedade comercial localizada no município de Mogi das Cruzes, SP (23° 31’S 46° 11’O e 742m de altitude). O clima da região é subtropical (tipo Cfa segundo Köppen), com verão pouco quente e chuvoso e inverno ameno e subseco. A média da temperatura anual gira em torno dos 20°C e o índice pluviométrico em 1.300mm. Após a colheita (safra 2008), os frutos foram

transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, Piracicaba-SP. Os frutos foram submetidos à seleção, obtendo um lote homogêneo quanto ao tamanho, formato, cor de casca e ausência de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

Os tratamentos foram assim distribuídos:

Tratamento 1: Controle: Frutos sem etanol submetidos a $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 90% UR;

Tratamento 2: Concentração de etanol: $1,75\text{mL kg}^{-1}$ de fruto / Tempo de exposição: 12hs;

Tratamento 3: Concentração de etanol: $1,75\text{mL kg}^{-1}$ de fruto / Tempo de exposição: 24hs;

Tratamento 4: Concentração de etanol: $3,50\text{mL kg}^{-1}$ de fruto / Tempo de exposição: 12hs;

Tratamento 5: Concentração de etanol: $3,50\text{mL kg}^{-1}$ de fruto / Tempo de exposição: 24hs.

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com 5 tratamentos e 4 repetições de 6 frutos.

Para a aplicação de etanol, os frutos foram acondicionados em contentores plásticos vazados ($0,40 \times 0,30 \times 0,17\text{m}$) e posteriormente, colocados em caixas plásticas herméticas ($0,5 \times 0,8 \times 0,47\text{m}$). A manutenção em câmaras sob condições de $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR proporcionou a vaporização do etanol.

Após os tratamentos, os frutos foram retirados das caixas herméticas e acondicionados em caixas plásticas vazadas, onde permaneceram por 20 dias a $1^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR. As análises foram realizadas na colheita (caracterização dos frutos), logo após o processo de remoção da adstringência (dia zero) e a cada 2 dias durante 8 dias a $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e $70 \pm 5\%$ UR (atmosfera ambiente), após a retirada dos frutos do armazenamento refrigerado.

As seguintes determinações foram realizadas:

a) Índice de adstringência: determinado através do método proposto por Gazit e Levy (1963) e modificado por Vitti (2009), no qual se avalia a impressão de uma das faces dos frutos cortados em papel filtro, previamente preparado com solução de cloreto férrico (FeCl_3) a 5% (Figura 2).

Figura 2 - Índice de adstringência avaliado através da escala de notas Gazit e Levy (1963): 1=não taninoso; 2=ligeiramente taninoso; 3=mediamente taninoso; 4=taninoso; 5=muito taninoso. Adaptado de Vitti (2009)

b) Firmeza de polpa: determinada utilizando-se um penetrômetro digital, marca Sammar, modelo 85261.0472 TR, com ponteira plana de 8mm de diâmetro. Foram efetuadas duas leituras por fruto, em lados opostos da região equatorial dos mesmos, após a remoção de uma pequena parte da casca. Os resultados foram expressos em Newtons (N).

c) Coloração da casca e da polpa: analisada com auxílio de um colorímetro, marca Minolta, modelo Chroma Meter CR-400, com iluminante D65, realizando-se as leituras de L^* (luminosidade), a^* , b^* , sendo estes dados transformados em IC (índice de cor), através da fórmula $IC = ((1000 \times a^*) / (L^* \times b^*))$. Foram realizadas duas leituras na superfície da casca e duas leituras na polpa na região equatorial do fruto, avaliando-se a cor de fundo, segundo metodologia adaptada de McGuire (1992).

d) Teor de sólidos solúveis (SS): determinado colocando-se uma gota do suco extraído da polpa em refratômetro digital marca ATAGO, modelo PR-101, com correção automática de temperatura para 20°C. Os resultados foram expressos em °Brix.

e) Taninos solúveis: determinado espectrofotometricamente utilizando-se o reagente de Folin-Ciocalteu (50%) (fórmula não aplicável – mistura), segundo técnica recomendada por Taira (1996), onde o sobrenadante de uma amostra de 1g de polpa triturada e centrifugada com metanol foi completado a 100mL do qual retira-se uma alíquota de 1mL. A esta alíquota adiciona-se 0,5mL do reagente Folin-Ciocalteu (50%) e 1,0mL de solução de carbonato de sódio supersaturado (fórmula não aplicável – mistura). A solução foi filtrada e em seguida foi realizada leitura em espectrofotômetro marca Biochrom, modelo Libra S22 com a absorbância a 725nm.

Foi utilizada como padrão uma solução de $0,1\text{g.L}^{-1}$ de ácido gálico. O teor de tanino solúvel foi expresso em $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ polpa.

f) Acetaldeído e etanol: foi utilizada a metodologia de Davis e Chace (1969), onde 1g de polpa triturada foi lacrada em frasco de vidro de 40mL e mantida em freezer a -26°C , até o momento da análise.

Os métodos utilizados para o preparo das soluções padrão de acetaldeído e etanol estão abaixo descritos:

Padrão de Etanol

Foram pesadas as seguintes massas de etanol em balões volumétricos de 200, 100 e 50 mL e completados com água deionizada a 5°C (Tabela 1).

Tabela 1 - Preparo da solução padrão de etanol

Pontos	g de Etanol	Água deionizada a 5°C (mL)
1	0,021	200
2	0,134	100
3	0,596	50

Uma alíquota de 1mL de cada balão volumétrico foi transferida para os frascos de vidro de 40mL.

Padrão de Acetaldeído

Foi pesada 0,085g de acetaldeído em 400mL de água deionizada a 5°C . Desta solução estoque, foram transferidas as alíquotas para balões volumétricos de 100mL (Tabela 2).

Tabela 2 - Preparo da solução de acetaldeído

Pontos	g de Acetaldeído	Água deionizada a 5°C (mL)
1	4,5	100
2	9,0	100
3	22,0	100

Uma alíquota de 1mL foi retirada de cada balão volumétrico como já descrito anteriormente.

Cada frasco contendo acetaldeído ou etanol permaneceu em banho-maria por 30 minutos a 50°C e, após este período, foi coletado amostra de ar de 1mL do frasco e injetado no cromatógrafo a gás marca Thermofinigan, modelo Thermoquest GC Trace 2000 com detector de ionização de chama (FID) com coluna Porapak N. As configurações do cromatógrafo foram:

forno 140°C durante 8 minutos, após este tempo, aumento de 20°C por minuto até atingir 180°C, ficando nesta temperatura por dois minutos para limpeza da coluna; injetor 150°C; detector 180°C; pressão 190KPa (constante) e fluxo de N₂ de 70mL min⁻¹ (calibração dos padrões).

Os resultados foram expressos em µg de acetaldeído ou etanol por grama de material vegetal.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ($p \leq 0,05$), em que as diferenças entre dois tratamentos maior que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (SHAMAILA et al., 1992).

2.2.1.2 Resultados e Discussão

Após 20 dias de armazenamento refrigerado a 1°C (+ 4 dias a 22°C) os frutos de todos os tratamentos apresentavam-se aptos ao consumo, com exceção dos frutos do controle, que se mantiveram adstringentes durante todo o período analisado (Figura 3).

Nota-se que os frutos que receberam aplicação de 1,75mL kg⁻¹ de etanol por 12 horas no 1º dia de avaliação, após armazenamento refrigerado (dia 1), apresentaram nota 2, ou seja, os frutos estavam ligeiramente taninosos. Esta menor concentração de etanol em 12 horas de exposição foi o suficiente para remoção da adstringência, tendo o melhor período para o consumo entre o 4º e o 8º dia a 22°C após armazenamento refrigerado. Não houve diferença significativa entre os tempos de exposição na dose de 1,75mL kg⁻¹. Em ambos os tempos testados a remoção da adstringência foi acelerada. A concentração de 1,75mL kg⁻¹ por 12 horas é eficiente para remoção da adstringência dos frutos como também apresenta menos gasto de etanol e tempo quando comparado as demais doses.

Figura 3 - Índice de adstringência de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo de remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Índice: 1=não taninoso; 2=ligeiramente taninoso; 3=mediamente taninoso; 4=taninoso; 5=muito taninoso. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial = 5 (muito taninoso)

As doses de 3,5 mL kg⁻¹ por 12h e 24 horas mostraram-se eficientes na remoção da adstringência. A partir do 2º dia de armazenamento a 22°C (dia 2), os frutos apresentaram nota 1, ou seja, não taninosos e excelentes para o consumo. Não houve diferença significativa entre as doses aplicadas.

Resultados similares foram encontrados por Edagi et al. (2009) em caquis ‘Giombo’, porém, estes autores observaram que os caquis estavam aptos para o consumo somente no 6º dia de armazenamento a 20°C.

O processo de remoção da adstringência pode ser dividido em duas etapas: na primeira, há acúmulo de acetaldeído e na segunda a polimerização das moléculas de tanino pelo acetaldeído acumulado na polpa (ITAMURA; FUKUSHIMA, 1989). Caso o processo de remoção da adstringência não seja completo, os taninos podem ser ressolubilizados, fato esse já observado nesta cultivar ‘Triumph’ (BEN-ARIE; SONEGO, 1993). Isso tem sido denominado de recuperação da adstringência. No presente trabalho, não foi observado caso semelhante de reaparecimento da adstringência.

Na avaliação de firmeza de polpa após a aplicação dos tratamentos (dia zero), verificou-se diferença significativa entre os valores encontrados nos frutos controle e os demais tratamentos (Figura 4).

Figura 4 – Firmeza de polpa de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 39,24N

Entre os dias 2 e 6 de armazenamento, as aplicações de 3,5mL de etanol por 12 e 24 horas, apresentaram diferença significativa quando comparadas aos frutos tratados com 1,75mL de etanol também por 12 e 24 horas, com redução de 18% na média de firmeza de polpa.

Valores decrescentes de firmeza de polpa também foram obtidos por Antonioli et al. (2000) em caqui ‘Giombo’ tratados com etanol (3,85mL por 24, 36 ou 48 horas) armazenados por 10 dias a 25°C.

Uma das principais preocupações com relação ao armazenamento de caqui é a rápida queda da firmeza de polpa após a retirada da refrigeração (ANTONIOLLI et al., 2001; SALVADOR et al., 2007), o que pode inviabilizar a comercialização dos frutos. O armazenamento refrigerado desacelera o metabolismo, reduzindo os processos metabólicos e

prolongando a vida útil dos frutos.

No presente trabalho, a exposição do fruto ao etanol seguido do armazenamento ambiente após refrigeração por 20 dias acarretaram em uma série de processos de estresse comprometendo o fruto. Concentrações de 3,5mL kg⁻¹ por 12 ou 24 horas mostraram-se eficientes na remoção da adstringência (Figura 3), mas altas doses de etanol comprometem as estruturas celulares deixando os frutos mais suscetíveis a desidratação e perda de firmeza. Tal amolecimento está correlacionado com a degradação de parede celular, mediada principalmente por enzimas pectinolíticas (PODD; VAN STADENS, 1998). Tian et al. (1991) observaram diminuição da atividade da pectinametilesterase, aumento da concentração de pectina solúvel e da atividade de poligalacturonase, juntamente com o decréscimo na firmeza dos frutos.

Em todos os tratamentos, os frutos se apresentaram com níveis de firmeza acima do mínimo necessário para a comercialização. Segundo Crisosto (2010), a firmeza de polpa mínima para a comercialização é de 22,2N para a cultivar Fuyu, utilizando penetrômetro com ponteira de 8mm.

Com relação à coloração de casca (índice de cor de casca), os frutos apresentaram grande variação em relação aos valores encontrados na caracterização dos frutos (Figura 5A), o que demonstra a influência da aplicação do etanol na mudança da coloração dos frutos. Assim, os aumentos nos índices de coloração significaram a mudanças de tonalidade dos frutos, passando de verde-amarelado a uma laranja-avermelhado.

Os frutos de todos os tratamentos tiveram um aumento na coloração de polpa, ao longo do armazenamento (Figura 5B). Porém, os frutos tratados com etanol se apresentaram com valores mais baixos que os frutos controle. Os frutos do tratamento 1,75mL kg⁻¹ por 12 e 24 horas, os quais amadureceram mais rapidamente. De acordo com Brackmann et al. (1999), as perdas que ocorrem durante o armazenamento de caquis se devem, principalmente, ao excesso de maturação, perda de firmeza, podridões e à incidência de escurecimento da casca dos frutos.

Chiou et al. (2006) observaram que concentrações superiores a 3,5mL de etanol por kg de fruto, durante 6 ou 12 horas, mostraram-se eficientes na remoção da adstringência. Porém, após 6 dias a 22°C e 90% de UR, os frutos apresentaram danos de queimadura na casca.

Figura 5 – Coloração de casca (A) e coloração de polpa (B) de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo de remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: IC casca = 3,76 e IC polpa = -1,62

Com relação ao teor de sólidos solúveis, houve diferença significativa entre o tratamento controle e os demais tratamentos de aplicação de etanol, independente do tempo de exposição, a partir do 1º dia de avaliação após armazenamento refrigerado (Figura 6). Isto se deve, provavelmente, ao maior consumo de substratos no metabolismo respiratório destes frutos, os quais foram estressados devido à aplicação do etanol.

Trabalhando com a mesma cultivar, Antoniolli et al. (2000) verificaram pouca variação no teor de sólidos solúveis ao longo do armazenamento.

Os sólidos solúveis são compostos formados por carboidratos na sua maioria açúcares e amidos, que atuam como fonte de energia para o processo vital dos frutos. A elevação da temperatura provoca o aumento proporcional da taxa respiratória e, conseqüentemente, do consumo de substratos orgânicos de reserva como açúcares redutores e não redutores (PAULL, 1999; LEE; KADER, 2000). Murray e Valentini (1998) citam que as variações no teor de sólidos solúveis, frequentemente verificadas em caqui e frutos de caroço, devem-se a um grande número de variáveis associadas, entre elas a bioconversão de açúcares, a formação de moléculas solúveis na parede celular, o balanço de ácidos orgânicos e a solubilização de sais.

Figura 6 – Teor de sólidos solúveis de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo de remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 18,23°Brix

Os frutos do tratamento controle mantiveram teores constantes de taninos solúveis durante o armazenamento (Figura 7). Por outro lado, a aplicação de etanol em ambas as concentrações e tempos de exposição apresentaram redução nos valores de taninos solúveis após o 1º dia de armazenamento a 22°C. Verificou-se a eficácia da remoção da adstringência dos frutos em ambas as concentrações, mas nota-se que 1,75mL por 12 horas foi suficiente para a redução nos níveis de taninos solúveis na polpa dos frutos. É possível que esta cultivar apresente alta atividade da enzima álcool desidrogenase (ADH), o que merece estudos futuros.

A cultivar Giombo é classificada por Ito (1971), como pertencente ao tipo PCA; no entanto, Martins e Pereira (1989) classificam essa cultivar como pertencente ao tipo variável, apresentando frutos com polpa bastante taninosa quando partenocárpica e sem adstringência quando com sementes. Durante o desenvolvimento e amadurecimento dos frutos, ocorre o desaparecimento da adstringência, que está relacionado com a capacidade de converter o tanino solúvel em insolúvel na polpa dos frutos. Este processo só acontece através de compostos voláteis como etanol e acetaldeído, que interage com os taninos solúveis, causando sua polimerização e tornando-os insolúveis (ITO, 1971).

De acordo com Ben-Arie e Sonogo (1993), após a aplicação do agente destanizador (etanol, etileno ou dióxido de carbono) é necessário um período de 24 horas a temperatura superior a 20°C para promover a polimerização do tanino solúvel. No presente experimento, foram necessários 4 dias de armazenamento a 22°C para que os frutos expostos às diferentes doses e tempos de exposição ao etanol ficassem totalmente não adstringentes (Figura 3). Por outro lado, observa-se que os frutos tratados com etanol apresentaram baixas concentrações de taninos solúveis a partir do 2º dia de armazenamento a 22°C (Figura 7), concordando com os valores encontrados por Kato (1984) e Antoniolli et al. (2000).

Figura 7 – Teor de taninos solúveis de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo de remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 0,46 g de ácido gálico/100 g de polpa

Observou-se que para todos os tratamentos houve um aumento nos teores de etanol do dia da colheita ($0,051\mu\text{g g}^{-1}$) para o dia zero (Figura 8A). Os teores de acetaldeído mostraram tendência de aumento ao longo do armazenamento para todos os tratamentos, com exceção do controle (Figura 8B). Este aumento resulta na remoção da adstringência com a aplicação de diferentes doses de etanol. A aplicação de etanol proporciona condição de anaerobiose. Assim, o piruvato é mantido no citosol onde, através de uma reação catalisada pela piruvato descarboxilase, é quebrado em dióxido de carbono e acetaldeído (ALBERTS et al., 2004;

LEHINGER et al., 2007; TAIZ; ZEIGER, 2009). Por outro lado, altas concentrações de acetaldeído são tóxicas para as células vegetais e, por meio de processo adaptativo, ele é rapidamente transformado em um composto menos tóxico, o etanol, através de uma reação catalisada pela enzima álcool desidrogenase (HRIBAR et al., 2000).

Figura 8 – Teor de etanol (A) e teor de acetaldeído (B) de caquis ‘Giombo’ submetidos às doses de etanol e tempos de exposição. Dia 0 = avaliação realizada imediatamente após processo de remoção da adstringência. Dias 1 ao 8 = dias de armazenamento a 22°C após armazenamento refrigerado a 1°C durante 20 dias. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: etanol (0,051) e acetaldeído (0,002816) µg/g de polpa

O processo de remoção da adstringência com vapores de etanol demonstrou ser eficiente na remoção da adstringência de caquis ‘Giombo’, possivelmente por esta cultivar apresentar uma alta atividade da enzima álcool desidrogenase. A aplicação de 1,75mL de etanol por kg de fruto por 12 horas foi suficiente para a remoção total da adstringência de caquis dessa cultivar, mantendo a firmeza dos frutos (maior a 20N) em nível adequado para comercialização quando armazenados em temperatura ambiente após armazenamento refrigerado. Altas doses de etanol podem comprometer a estrutura celular dos frutos ocasionando desordens fisiológicas como o amolecimento.

Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações de etanol utilizadas e os tempos de exposição na eficiência de remoção de adstringência. Assim, quanto menor a quantidade de etanol e o tempo de exposição dos frutos, maior será o rendimento, considerando que existirá economia na quantidade de etanol utilizada. Além disso, produção e acúmulo de

etileno serão menores, oferecendo menores riscos de danos à epiderme causados pelo vapor de etanol e, conseqüentemente, a vida útil dos frutos será aumentada. Caso os frutos sejam expostos por longos períodos aos vapores de etanol, pode haver uma aceleração do amadurecimento, incrementando a perda de firmeza de polpa.

2.2.1.3 Conclusão

A aplicação de 1,75mL de etanol por kg de fruto por 12 horas é eficiente para a remoção total da adstringência de caquis cv. Giombo.

2.2.2 Temperaturas para remoção da adstringência com etanol em caqui ‘Giombo’

2.2.2.1 Material e Métodos

Caquis ‘Giombo’ ‘da safra 2008 foram colhidos numa propriedade localizada no município de Mogi das Cruzes, SP. Após a colheita, os frutos foram transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, Piracicaba-SP. Os frutos foram submetidos à seleção, obtendo um lote homogêneo quanto ao tamanho, formato, cor de casca e ausência de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

A melhor concentração e tempo de exposição dos frutos ao etanol (1,75mL kg⁻¹ de fruto por 12hs) determinado no experimento anterior foram utilizados na remoção da adstringência neste experimento.

Os tratamentos foram assim distribuídos:

Tratamento 1: Controle: Frutos sem aplicação de etanol armazenados a 22°C ± 1°C e 70 ± 5% UR (temperatura ambiente);

Tratamento 2: Aplicação de etanol a 5°C e posterior armazenamento a 22°C;

Tratamento 3: Aplicação de etanol a 10°C e posterior armazenamento a 22°C;

Tratamento 4: Aplicação de etanol a 15°C e posterior armazenamento a 22°C;

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com 4 tratamentos e 4 repetições de 6 frutos.

Para a aplicação de etanol, os frutos foram acondicionados em contentores plásticos vazados (0,40 x 0,30 x 0,17m) e, posteriormente, em caixas plásticas herméticas (0,5 x 0,8 x 0,47cm) que permaneceram nas temperaturas dos tratamentos.

Após os tratamentos, os frutos foram armazenados em câmara a $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR respectivamente, de acordo com o tratamento testado.

As análises foram realizadas na chegada dos frutos ao laboratório (caracterização do lote), imediatamente após os tratamentos (dia zero) e a cada 2 dias, durante 10 dias.

As seguintes determinações foram realizadas: índice de adstringência, firmeza de polpa e teor de sólidos solúveis, conforme metodologias descritas no experimento anterior.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ($p \leq 0,05$), em que as diferenças entre dois tratamentos maior que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (SHAMAILA et al., 1992).

2.2.2.2 Resultados e discussão

Os frutos armazenados a 5°C mostraram um declínio menos intenso nos índices de adstringência ao longo do armazenamento, com valores até 4 (taninoso). As temperaturas de 10°C e 15°C provocaram queda nos valores da adstringência mais intensa em relação à verificada na temperatura de 5°C (Figura 9). Isso demonstra a influência da temperatura sobre o processo de remoção da adstringência, ou seja, a velocidade é proporcional ao aumento da temperatura, respeitando certos limites. Kato (1987) também verificou maior velocidade de redução da adstringência com o aumento da temperatura.

Os frutos do tratamento controle apresentaram maior perda da adstringência ao longo do armazenamento a 22°C .

Antoniolli et al. (2002) observaram que caquis 'Giombo' expostos durante 48 horas ao etanol a 30°C perderam a adstringência após 3 dias a 25°C , enquanto os frutos expostos a 10°C e 20°C apresentaram remoção da adstringência apenas após 6 dias. Acredita-se que esse fato seja decorrente da maior velocidade de evaporação do etanol, antecipando, assim, o acúmulo de

etanol e acetaldeído na polpa dos frutos (EDAGI et al., 2009).

Figura 9 - Índice de adstringência de caquis 'Giombo' submetidos a diferentes temperaturas de remoção de adstringência. Índice: 1=não taninoso; 2=ligeiramente taninoso; 3=mediamente taninoso; 4=taninoso; 5=muito taninoso. Dia 0= avaliação realizada após aplicação dos tratamentos. Dias 1 a 10 = dias de armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 5 (muito taninoso)

Os valores de firmeza de polpa oscilaram durante o período de armazenamento. De modo geral, os frutos de todos os tratamentos apresentaram um comportamento semelhante (Figura 10).

Essa oscilação durante o armazenamento dos frutos pode ser explicado pela dificuldade de se realizar análise de firmeza nos frutos, os quais se apresentavam murchos, necessitando mais força para penetração da ponteira do penetrômetro. Pode ser verificado a partir do 4º dia de avaliação, que os valores de firmeza se elevam de 20N para aproximadamente 35N e posteriormente caíram e voltaram a se elevar.

Figura 10 – Firmeza de polpa de caquis ‘Giombo’ submetidos a diferentes temperaturas de remoção de adstringência. Dia 0= avaliação realizada após aplicação dos tratamentos. Dias 1 a 10 = dias de armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 21,77N

Houve redução nos teores de sólidos solúveis ao longo do armazenamento para todos os tratamentos. Não se observam diferenças significativas no decorrer do armazenamento entre os tratamentos (Figura 11). Esses valores começaram a ser representativos a partir do oitavo dia de armazenamento a 22°C. Ittah (1993) comenta que o teor de açúcares em frutos de caquizeiro diminui depois dos tratamentos para a eliminação da adstringência, sem causar a perda do sabor. O mesmo autor comenta que o tanino solúvel estaria interagindo com os açúcares, causando assim a diminuição dos sólidos solúveis. Segundo Senter et al. (1991), esta diminuição é devido à diminuição no teor de tanino solúvel, os quais também fazem parte dos sólidos solúveis.

O teor de sólidos solúveis é constituído de carboidratos solúveis, ácidos orgânicos e algumas substâncias pécticas solúveis provenientes da parede celular. Assim, degradação na parede celular por enzimas específicas, pode interferir nos níveis de SS dos frutos, após longos períodos de armazenamento (PINTO, 2009).

Figura 11 – Teor de sólidos solúveis de caquis ‘Giombo’ submetidos a diferentes temperaturas de remoção de adstringência. Dia 0= avaliação realizada após aplicação dos tratamentos. Dias 1 a 10 = dias de armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 18,62°Brix)

Observa-se que o uso da temperatura no processo de remoção da adstringência é fundamental. Baixas temperaturas desaceleram o metabolismo dos frutos prolongando sua vida pós-colheita, o que pode ser verificado na firmeza de polpa dos frutos submetidos à remoção da adstringência a 5°C. Por outro lado, o uso da refrigeração no processo de remoção dos taninos, ocasionou um prolongamento no decréscimo dos índices de adstringência. Ou seja, quanto mais baixa for a temperatura de remoção, mais demorada a polimerização dos taninos solúveis.

Entre as temperaturas de 10 e 15°C, não foram observadas diferenças significativas. Assim, mesmo se tratando de valores mais altos de temperatura, não foram suficientes para remover a adstringência dos frutos durante todo o armazenamento.

Os frutos sem refrigeração (controle) foram os que apresentaram nota 1, ou seja, estavam aptos para consumo a partir do 4º dia de armazenamento.

2.2.2.3 Conclusão

As temperaturas testadas (5°, 10° e 15°C) não são recomendáveis para a aplicação de etanol visando a remoção de adstringência de caqui ‘Giombo’.

2.2.3 Remoção da adstringência de caqui ‘Giombo’ utilizando embalagem a vácuo

2.2.3.1 Material e Métodos

A cultivar Giombo utilizada neste trabalho foi proveniente da safra 2008 e de uma propriedade localizada no município de Mogi das Cruzes, SP. Após a colheita, os frutos foram transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, Piracicaba-SP. Os frutos foram submetidos à seleção, obtendo um lote homogêneo quanto ao tamanho, formato, cor de casca e ausência de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

Os tratamentos foram assim distribuídos:

Tratamento 1: Controle: Frutos sem utilização de filme;

Tratamento 2: Frutos embalados a vácuo em filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) 20 μ m;

Tratamento 3: Frutos embalados a vácuo em filme de polipropileno (PP) 20 μ m;

Tratamento 4: Frutos embalados a vácuo em filme polínylon (PN) 20 μ m.

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com 4 tratamentos e 4 repetições de 6 frutos.

Para obtenção da modificação de atmosfera, 6 frutos de caqui (aproximadamente 900g) foram acondicionados nos diferentes tipos de filme para embalagem, todos com 0,30cm x 0,50cm de dimensão e espessura de 20 μ m. As embalagens foram seladas a vácuo e armazenadas a 22°C $\pm$ 1°C e 90 $\pm$ 5% UR. Os frutos foram mantidos nas embalagens durante 3 e 5 dias. Após o término de cada período, os frutos foram retirados das embalagens e armazenados sob condições ambiente (22°C $\pm$ 1°C e 70 $\pm$ 5% UR). Foram realizadas avaliações na caracterização do lote, imediatamente após a retirada das embalagens (dia zero) e a cada 2 dias, durante 6 dias.

As seguintes determinações foram realizadas: índice de adstringência, firmeza de polpa, coloração da casca e polpa, teor de sólidos solúveis, taninos solúveis, teor de acetaldeído e etanol, conforme metodologia descrita no primeiro experimento.

Devido à dificuldade para realização da solda nos filmes PEBD e PP, não foram avaliados, nestes tratamentos, os teores de taninos solúveis, de etanol e acetaldeído endógeno. Ambos os filmes não foram eficientes na formação do vácuo, principal objetivo do experimento para atuar na remoção da adstringência dos frutos. Realizando-se apenas estas análises bioquímicas para o filme PN, que apresentou excelentes resultados na remoção da adstringência.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ($p \leq 0,05$), em que as diferenças entre dois tratamentos maior que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (SHAMAILA et al., 1992).

2.2.3.2 Resultados e Discussão

Durante o tempo em que frutos foram mantidos embalados (3 ou 5 dias) houve redução drástica nos índices de adstringência (Figura 12). Nota-se diferença entre frutos embalados e não embalados (controle) já a partir do dia zero.

O uso da atmosfera modificada proporcionou uma mudança na composição gasosa, elevando os teores de dióxido de carbono favorecendo a formação de acetaldeído. Segundo Edagi et al. (2009), as embalagens plásticas apresentam taxas variáveis de permeabilidade aos gases, em função do material, da espessura e da diferença de concentração interna e externa da embalagem. No entanto, utilizando embalagem com baixa permeabilidade ao dióxido de carbono, é possível estabelecer acúmulo deste gás, devido à respiração dos frutos.

Figura 12 - Índice de adstringência de caquis 'Giombo' submetidos a vácuo com diferentes embalagens. A) durante 3 dias e B) durante 5 dias. Índice de adstringência: 1=não taninoso; 2=ligeiramente taninoso; 3=mediamente taninoso; 4=taninoso; 5=muito taninoso. Dia 0 = avaliação logo após a retirada dos frutos das embalagens à vácuo. Dias de 2 a 6 = armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 5 (muito taninoso)

Os níveis de firmeza no decorrer do armazenamento apresentaram redução ao longo do armazenamento nos tratamentos com filmes PEBD e PP, sendo que no final do experimento (6º dia), os frutos destes tratamentos apresentaram valores de firmeza inferiores a 20N. Consequentemente, esses frutos não estavam aptos para serem comercializados (Figura 13).

Resultados similares de decréscimo de firmeza foram obtidos por Brackmann et al. (1997) em caqui 'Fuyu' e 'Rama Forte', acondicionados em embalagens de polietileno de 10 e 40µm.

A atmosfera modificada, desde que aplicada corretamente, altera a composição gasosa ao redor dos frutos, com o aumento nos níveis de dióxido de carbono e diminuição dos níveis de oxigênio, induzindo assim a anaerobiose e levando ao processo de remoção da adstringência. Ben-Arie e Zutkhi (1992) e Nam et al. (1992) verificaram que o uso da atmosfera modificada em caquis também retarda a perda da firmeza e inibe o desenvolvimento de desordens na polpa e epiderme dos frutos. O filme PN retardou a perda de firmeza, quando o vácuo foi mantido por 3 e 5 dias. Dentre os filmes avaliados, este foi considerado o mais eficiente, contribuindo para o alcance de um dos objetivos proposto neste experimento, que era o uso de uma embalagem que proporcionasse condições favoráveis à remoção da adstringência.

Figura 13 - Firmeza de polpa de caquis 'Giombo' submetidos a vácuo com diferentes embalagens. (A) durante 3 dias e (B) durante 5 dias. Dia 0 = avaliação logo após retirada dos frutos das embalagens à vácuo. Dias de 2 a 6 = armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 47,38N

Tanto para os frutos mantidos embalados por 3 dias quanto para os mantidos a 5 dias, houve aumento no índice de cor da casca, sendo que os frutos mantidos embalados por cinco dias atingiram valores mais elevados (Figuras 14A e 14C).

Para a coloração de polpa, os frutos embalados durante 3 dias apresentaram aumento contínuo no índice de cor até o 4º dia de armazenamento, sendo que os frutos embalados em filme PP foram os que obtiveram maior incremento. Em relação aos frutos embalados por 5 dias, estes permaneceram nos mesmos valores de índice de cor até o 2º dia, a partir daí, todos os tratamentos tiveram um aumento dos índices, com exceção dos frutos do controle, que tiveram um aumento menos pronunciado, diferenciando significativamente dos demais tratamentos (Figuras 14B e 14D).

Dados semelhantes foram verificados por Brackmann et al. (1997), que observaram relação direta entre o aumento do tempo dos frutos expostos a embalagens plásticas e a intensificação na coloração da casca dos frutos.

Segundo Kim et al. (1989), o aumento na coloração da casca está relacionado com a evolução da maturação e redução nos teores de polifenóis dos frutos.

Figura 14 – Coloração de casca (A) e coloração de polpa (B) de caquis ‘Giombo’ submetidos a vácuo com diferentes embalagens por 3 dias. Coloração de casca (C) e coloração de polpa (D) de caquis submetidos a vácuo com diferentes embalagens por 5 dias. Dia 0 = avaliação logo após retirada dos frutos das embalagens. Dias de 2 a 6 = armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: IC casca = 3,76 e IC polpa = -1,62

Os frutos embalados por 3 dias apresentaram diferença significativa no teor de sólidos solúveis já no 1º dia de avaliação (dia zero), quando comparado aos frutos do controle. Os frutos tratados com filme PN foram os que apresentaram os menores valores de sólidos solúveis (Figura 15A). Isto se deve ao fato do estresse gerado nos frutos pela mudança da composição atmosférica e aumento no metabolismo dos frutos. Além disso, os sólidos solúveis servem como substrato para o processo respiratório dos frutos durante seu processo de amadurecimento. Nos frutos embalados por 5 dias (Figura 15B) também foi verificado decréscimo dos sólidos solúveis em

relação à caracterização do lote (18,7°Brix), tendo sido observado, também, oscilações ao longo do armazenamento a 22°C. Por outro lado, Cia et al. (2006) obtiveram acréscimos nos teores de sólidos solúveis ao longo do armazenamento de caqui ‘Fuyu’ acondicionados em diferentes tipos de filmes.

Figura 15 – Teor de sólidos solúveis de caquis ‘Giombo’ submetidos a vácuo com diferentes embalagens. (A) durante 3 dias e (B) durante 5 dias. Dia 0 = avaliação logo após retirada dos frutos das embalagens a vácuo. Dias de 2 a 6= armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 18,7°Brix

Com relação ao teor de taninos solúveis, os frutos embalados por 3 dias em filme PN apresentaram uma diminuição do dia da caracterização (0,46g de ácido gálico/100g de polpa) até o 2º dia. Após este período os valores apresentaram-se constantes no decorrer do armazenamento (Figura 16A). Para os frutos embalados por 5 dias também foi verificado uma queda acentuada comparando ao dia da caracterização e não apresentando variação durante o armazenamento.

Comparando-se os dois tempos em que os frutos permaneceram fechados nos filmes testados (3 e 5 dias), nota-se uma variação significativa no comportamento entre os tratamentos. Os frutos embalados por 3 dias mantiveram valores de taninos solúveis praticamente constantes (Figura 16A). Já nos frutos embalados por 5 dias houve um decréscimo no teor de taninos solúveis até o final do armazenamento (Figura 16B).

Figura 16 – Teor de taninos solúveis caquis ‘Giombo’ submetidos a vácuo em polynilon (PN). (A) durante 3 dias e (B) durante 5 dias. Dia 0 = avaliação logo após retirada dos frutos das embalagens à vácuo. Dias de 2 a 6 = armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: 0,46 g de ácido gálico/100 g de polpa

Verificou-se que os valores de etanol nos frutos tratados com filme PN foram menores que os encontrados nos frutos do controle (Figuras 17A e 17C). Isto ocorreu devido, provavelmente, à conversão do etanol em acetaldeído através da atuação da enzima álcool desidrogenase.

Os teores de acetaldeído mantiveram-se praticamente constantes ao longo do armazenamento para os frutos embalados por 3 dias. Já nos frutos embalados por 5 dias, houve um crescimento contínuo apresentando valores, em média, dez vezes superiores ao embalados por 3 dias. (Figuras 17B e 17D).

Vidrih et al. (1994) citaram que frutos de caquizeiro mantidos sob atmosfera com alta concentração de dióxido de carbono, acumularam elevadas concentrações de etanol e acetaldeído, como resultado das modificações no processo respiratório.

Acréscimos nos teores de etanol ao longo do armazenamento em caqui ‘Fuyu’ foram observados por Cia et al. (2006). Ben-Arie et al. (1991) obtiveram, também, acréscimos destes compostos em caquis ‘Triumph’.

Figura 17 – Teores de etanol (A) e de acetaldeído (B) endógenos de caquis ‘Giombo’ embalados a vácuo em polínylon (PN) durante 3 dias. Teores de etanol (C) e de acetaldeído (D) endógenos de caquis ‘Giombo’ embalados por 5 dias. Dia 0 = avaliação logo após retirada dos frutos das embalagens a vácuo. Dias de 2 a 6 = armazenamento a 22°C. Barras verticais representam o erro padrão da média ($n=4$). Valor inicial: etanol = 0,00435 $\mu\text{g/g}$ de polpa e acetaldeído = 0,00655 $\mu\text{g/g}$ de polpa

Segundo Vilas Boas et al. (2004), nas condições de atmosfera modificada, a via glicolítica pode substituir o ciclo de Krebs, como principal fonte de energia necessária para o tecido vegetal. Assim, o piruvato não é mais oxidado e, sim, descarboxilado para formar acetaldeído, dióxido de carbono e, finalmente, o etanol.

No presente trabalho verificou-se que o uso da embalagem a vácuo foi eficiente para a remoção da adstringência dos frutos. Porém, os frutos tratados com filme PEBD e PP não mantiveram os valores de firmeza de polpa em níveis adequados.

Entre os três filmes testados, apenas o filme PN apresentou níveis de firmeza dentro do estabelecido para comercialização. Os filmes de PP e PEBD apresentaram resistência à solda comprometendo o vácuo e, conseqüentemente, diminuindo a qualidade dos frutos.

2.2.3.3 Conclusão

A embalagem a vácuo, utilizando o filme polinyon, é uma alternativa viável para a remoção precoce da adstringência e na manutenção da qualidade de caqui ‘Giombo’.

2.2.4 Remoção da adstringência de caqui ‘Giombo’ com etanol ou embalagem a vácuo e subsequente armazenamento refrigerado

2.2.4.1 Material e Métodos

A cultivar Giombo utilizada neste trabalho foi proveniente da safra 2009 e de uma propriedade localizada no município de Mogi das Cruzes, SP. Após a colheita, os frutos foram transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, Piracicaba-SP. Os frutos foram submetidos à seleção, obtendo um lote homogêneo quanto ao tamanho, formato, cor de casca e ausência de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

O melhor tratamento com a aplicação de etanol e a melhor embalagem a vácuo dos experimentos anteriores foram utilizadas juntamente com o armazenamento refrigerado.

Os tratamentos realizados foram:

Tratamento 1: Controle: Frutos sem aplicação de etanol e embalagem, armazenados durante 30 dias;

Tratamento 2: Aplicação de etanol ($1,75\text{mL kg}^{-1}$) durante 12 horas, armazenados durante 30 dias;

Tratamento 3: Filme plástico polinyon (PN), a vácuo, armazenado durante 30, 60 e 90 dias;

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com 3 tratamentos e 4 repetições de 8 frutos.

Para a aplicação do etanol, os frutos foram acondicionados em contentores plásticos vazados (0,40 x 0,30 x 0,17m) e, posteriormente, em caixas plásticas herméticas (0,5 x 0,8 x 0,47cm). A manutenção em câmaras sob condições de $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR proporcionou a vaporização do etanol.

Para a obtenção da embalagem a vácuo, 8 frutos de caqui (aproximadamente 1200g), foram acondicionados em sacos plásticos de polínylon (PN) (0,40 x 0,20m) com 20 μm de espessura e selados a vácuo.

Após os tratamentos, os frutos foram armazenados a $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR durante 30, 60 e 90 dias. Após o término de cada período de armazenamento, os frutos embalados foram retirados do vácuo e mantidos em câmara a $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR. As análises foram realizadas antes do tratamento (caracterização do lote), imediatamente a cada saída do armazenamento (30, 60 e 90 dias) e a cada 2 dias durante 8 dias.

As determinações realizadas foram índice de adstringência, firmeza de polpa, coloração da casca e polpa, teor de sólidos solúveis, taninos solúveis, teores de acetaldeído e etanol, conforme metodologias descritas no primeiro experimento.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ($p \leq 0,05$), em que as diferenças entre dois tratamentos maior que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (SHAMAILA et al., 1992).

2.2.4.2 Resultados e Discussão

Os frutos do tratamento controle e os frutos do tratamento com etanol permaneceram apenas 30 dias em armazenamento refrigerado. Após este período, os frutos apresentaram injúrias pelo frio, caracterizado por frutos de coloração translúcida e amolecimento intenso, impossibilitando às análises nos períodos de 60 e 90 dias, inicialmente previstas (Anexo – Figuras 18 e 19). A incidência do frio provoca a deterioração dos tecidos, tornando-os incapaz de desenvolver normalmente os processos metabólicos, o que geralmente é atribuído à alteração da permeabilidade da membrana lipídica (NISHIBA; MURATA, 1996; LYONS, 1973). Segundo

MacRae (1987) e Martins et al. (2004), o fator mais limitante no armazenamento refrigerado de caquis é a ocorrência de distúrbios fisiológicos pelo frio, sendo que os sintomas mais comuns são a gelatinização da polpa e a diminuição de suculência.

Após 30 dias de armazenamento, os frutos tratados com etanol se encontraram não adstringentes a partir do 4º dia de armazenamento a 22°C (Tabela 3). Os frutos do tratamento controle mantiveram-se adstringentes ao longo dos 8 dias de armazenamento. Por outro lado, os frutos embalados com o polinyon (PN) estavam não adstringentes, portanto aptos para o consumo, no segundo dia de avaliação de todas as saídas do armazenamento refrigerado (30, 60 e 90 dias).

Tabela 3 – Índice de adstringência (notas) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	5 (0,00)	5 (0,00)	5 (0,00)	5 (0,00)	5 (0,00)
Etanol	3 (0,00)	2 (0,00)	1 ($\pm$ 0,29)	1 ($\pm$ 0,19)	1 (0,00)
Polinyon	3 ($\pm$ 0,1)	2 ($\pm$ 0,55)	2 ($\pm$ 0,72)	1 ($\pm$ 0,45)	1 ($\pm$ 0,81)
	<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinyon	3 ($\pm$ 0,36)	2 ($\pm$ 0,58)	1 ($\pm$ 0,58)	1 ($\pm$ 0,55)	1 ($\pm$ 0,67)
	<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinyon	2 ($\pm$ 0,85)	1 ($\pm$ 0,83)	1 ($\pm$ 0,63)	1 ($\pm$ 0,52)	1 (0,00)

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Índice de adstringência: 1=não taninoso; 2=ligeiramente taninoso; 3=mediamente taninoso; 4=taninoso; 5=muito taninoso. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 5 (muito taninoso).

A firmeza de polpa apresentou redução quando os frutos foram expostos à temperatura ambiente (Tabela 4). Os frutos tratados com etanol, logo após saírem do armazenamento refrigerado por 30 dias (dia zero), apresentaram níveis de firmeza abaixo do limite estabelecido para a comercialização. Nos frutos embalados em PN por 60 e 90 dias foram verificados valores de firmeza próximos a 20N até o 4º dia de armazenamento a 22°C, e valores abaixo deste limite em avaliações subsequentes. Apenas para frutos mantidos embalados em PN por 30 dias a 5°C

conseguiram manter níveis de firmeza acima do limite mínimo aceitável.

Resultados similares de decréscimos de firmeza ao longo do armazenamento foram obtidos por Arnal e Del Rio (2004) em caqui ‘Rojo Brillante’. A perda de firmeza é um processo normal do amadurecimento de frutos climatéricos, sendo decorrente da decomposição dos componentes da parede celular (KNEE, 1989; BATISSE et al., 1994), desencadeando uma desestruturação e amolecimento dos tecidos internos do fruto. A firmeza é um atributo importante sob o ponto de vista econômico, já que afeta a qualidade e a resistência dos produtos ao transporte e ao ataque de microrganismos (AWAD, 1993).

Tabela 4 – Firmeza de polpa (N) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	25,96 ($\pm$ 4,36)	15,28 ($\pm$ 4,60)	14,08 ($\pm$ 1,93)	10,90 ($\pm$ 3,57)	1,35 ($\pm$ 0,60)
Etanol	14,87 ($\pm$ 2,90)	13,24 ($\pm$ 4,51)	10,38 ($\pm$ 3,13)	10,56 ($\pm$ 3,13)	2,22 ($\pm$ 3,13)
Polinylon	28,12 ($\pm$ 5,07)	25,65 ($\pm$ 4,63)	19,94 ($\pm$ 5,74)	24,11 ($\pm$ 4,92)	14,57 ($\pm$ 5,55)
	<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	24,14 ($\pm$ 4,03)	22,74 ($\pm$ 3,61)	19,65 ($\pm$ 4,16)	15,26 ($\pm$ 3,42)	-
	<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	23,60 ($\pm$ 0,71)	14,15 ($\pm$ 0,68)	15,70 ($\pm$ 0,81)	12,00 ($\pm$ 0,79)	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 39,24N.

Os frutos apresentaram aumento na coloração (índice de cor) tanto para a casca quanto polpa, o que significou que os frutos passaram de uma coloração amarelada-alaranjada para vermelha (Tabela 5). Para o índice de cor da casca, a aplicação de etanol foi o tratamento que apresentou maiores valores, nos dias zero e 2, quando comparado aos frutos embalados a vácuo (PN) e o controle (Tabela 5). Com relação ao índice de cor de polpa, os frutos mantiveram valores praticamente constantes durante o armazenamento (Tabela 6).

Esta mudança de coloração está relacionada às diversas transformações que ocorrem durante a maturação, particularmente o aumento de pigmentos carotenóides e degradação da clorofila.

Para os frutos embalados por 60 dias não houve variações importantes na coloração. Notou-se quase uniformidade dos frutos entre os tratamentos. Em 30 dias, observou-se maior índice de cor de polpa no (dia zero) após 30 dias no armazenado refrigerado a 5°C e no 8º dia de avaliação. Na coloração da casca, de modo geral, foi observado que a mudança foi mais intensa do que na coloração de polpa, atingindo o dobro do valor em todos os períodos de armazenamento. Nessas condições, em que os frutos são embalados a vácuo, há aumento da taxa respiratória, o que condiciona maior biossíntese de etileno e acelera o processo de maturação com degradação de clorofila e a síntese de outros pigmentos, como os carotenóides (KAYS, 1991; ARTÉS et al., 1999). A variação da pressão parcial do oxigênio e, principalmente, do dióxido de carbono, pode estimular a síntese de α -caroteno (WRIGHT; KADER, 1997), o que explica o aumento da coloração amarela. A coloração vermelha mais intensa no caqui é uma característica desejável, desde que não venha acompanhada da perda de firmeza de polpa.

Tabela 5 – Coloração de casca (IC) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	3,82 ($\pm$ 0,31)	4,21 ($\pm$ 0,56)	5,56 ($\pm$ 0,34)	4,16 ($\pm$ 0,60)	5,08 ($\pm$ 0,31)
Etanol	5,51 ($\pm$ 0,43)	5,00 ($\pm$ 0,55)	5,76 ($\pm$ 0,79)	4,24 ($\pm$ 0,53)	4,80 ($\pm$ 0,50)
Polinylon	2,28 ($\pm$ 1,41)	2,61 ($\pm$ 0,61)	3,03 ($\pm$ 0,91)	3,73 ($\pm$ 0,22)	3,85 ($\pm$ 1,72)
<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	1,91 ($\pm$ 0,55)	2,45 ($\pm$ 0,49)	3,67 ($\pm$ 0,25)	4,44 ($\pm$ 0,89)	5,35 ($\pm$ 0,55)
<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	2,67 ($\pm$ 0,19)	3,88 ($\pm$ 0,17)	3,92 ($\pm$ 0,25)	3,50 ($\pm$ 0,51)	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: IC casca (3,76).

Tabela 6 – Coloração de polpa (IC) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	0,94 (± 0,31)	1,71 (± 0,29)	1,86 (± 0,36)	1,97 (± 0,21)	1,87 (± 0,25)
Etanol	2,20 (± 0,47)	1,36 (± 0,35)	1,71 (± 0,52)	1,01 (± 0,51)	1,84 (± 0,31)
Polinylon	1,35 (± 0,25)	1,10 (± 0,08)	1,44 (± 0,22)	0,90 (± 0,14)	1,62 (± 0,08)
	<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	2,15 (± 1,08)	1,17 (± 0,58)	1,35 (± 0,54)	1,35 (± 0,67)	1,45 (± 0,23)
	<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	1,12 (± 0,25)	1,46 (± 0,10)	1,29 (± 0,06)	1,03 (± 0,14)	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: IC polpa (-1,62).

Para o teor de sólidos solúveis, observou-se que os frutos tratados com etanol não apresentaram diferença significativa em relação aos frutos do tratamento controle. Ambos se mantiveram com valores de sólidos solúveis praticamente constantes durante o armazenamento (Tabela 7). Por outro lado, os frutos embalados em PN, independentemente do período de armazenamento, apresentaram valores de sólidos solúveis mais baixos, o que mostra influência do vácuo sobre este parâmetro. Moura (1997) encontraram valores semelhantes em caquis ‘Taubaté’, quando os frutos foram armazenados a 0°C por 72 dias. Os autores verificaram que os frutos do tratamento controle tinham valores de sólidos solúveis significativamente superiores aos frutos acondicionados em filme de policloreto de vinila (PVC).

Os sólidos solúveis são compostos formados por carboidratos que constituem a maior parte nas células vegetais. Têm como principal função, fonte de energia para os processos metabólicos, mas também auxilia na estruturação da célula. A tendência, no decorrer do armazenamento, é um declínio devido ao consumo desses componentes pelo processo respiratório do fruto. Durante o armazenamento os níveis de carboidratos podem aumentar devido à hidrólise de amido ou degradação de polissacarídeos da parede celular (CHITARRA; CHITARRA, 2005; PINTO, 2009). No caso do presente trabalho, a falta de O₂ quando foi estabelecido o vácuo pode ter acelerado a glicólise (que não necessita O₂ para operar) para

manter o vegetal vido e ter consumido mais rapidamente os substratos respiratórios, contribuindo, assim, para a redução nos teores de sólidos solúveis.

Tabela 7 – Sólidos solúveis (°Brix) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	17,45 (± 0,45)	18,30 (± 0,12)	18,38 (± 0,53)	18,03 (± 0,17)	17,63 (± 0,23)
Etanol	18,03 (± 0,43)	17,75 (± 0,53)	18,15 (± 0,80)	17,30 (± 0,23)	17,68 (± 0,50)
Polinylon	15,58 (± 0,34)	15,45 (± 0,17)	15,55 (± 0,25)	15,68 (± 0,14)	15,40 (± 0,20)
	<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	15,58 (± 0,34)	15,28 (± 0,24)	15,10 (± 0,36)	-	-
	<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	14,83 (± 0,39)	15,03 (± 0,82)	14,60 (± 0,52)	-	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 18,23°Brix.

Com relação ao teor de taninos solúveis na polpa, foi verificado que os frutos do controle mantiveram valores significativamente superiores aos valores encontrados pelos demais tratamentos durante o período de armazenamento (Tabela 8). Na aplicação de etanol verificou-se a queda nos teores de taninos solúveis a partir das primeiras avaliações, logo após processo de remoção de adstringência, coincidentemente com os resultados obtidos para o índice de adstringência (Tabela 3). A concentração de 1,75mL por 12 horas foi eficiente para polimerizar os taninos, reduzindo os teores de taninos solúveis na polpa dos frutos.

Verificou-se que o polinylon reduziu rapidamente os teores de taninos solúveis nos períodos de armazenamento. Após 60 e 90 dias de armazenamento a 5°C, o processo de polimerização dos taninos ocorreu de forma muito semelhante entre si, porém de forma mais acelerada quando comparado ao armazenamento por 30 dias. Assim, pode-se verificar que com o maior período de armazenamento, a polimerização de taninos solúveis torna-se mais intensa.

Tabela 8 – Taninos solúveis (g de ácido gálico/100g de polpa) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	0,49 ($\pm$ 0,03)	0,51 ($\pm$ 0,05)	0,40 ($\pm$ 0,05)	0,44 ($\pm$ 0,02)	0,40 ($\pm$ 0,02)
Etanol	0,14 ($\pm$ 0,00)	0,05 (0,00)	0,04 (0,00)	0,04 ($\pm$ 0,05)	0,04 (0,00)
Polinylon	0,23 ($\pm$ 0,05)	0,22 ($\pm$ 0,01)	0,04 (0,00)	0,05 (0,00)	0,04 (0,00)
	<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,05 (0,00)	0,05 (0,00)	0,04 (0,00)	0,04 (0,00)	0,02 (0,00)
	<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,06 ($\pm$ 0,01)	0,03 ($\pm$ 0,01)	0,03 (0,00)	-	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 0,49 g de ácido gálico/100g de polpa.

Os teores de etanol aumentaram apenas para os frutos tratados com etanol e frutos do tratamento controle. Para os demais tratamentos (frutos embalados a vácuo) os teores de etanol se mantiveram constantes ao longo do armazenamento (Tabela 9), tendo sido observada diferença significativa entre os frutos embalados a vácuo em relação aos demais tratamentos. Após 30 dias de armazenamento refrigerado em filme PN houve aumento no teor de etanol no período entre o 2º e 4º dia, o que pode ser explicado pelo uso do vácuo. A redução no teor de oxigênio possibilita um favorecimento na formação do etanol.

Em relação ao teor de acetaldeído, também foi verificado aumento significativo entre frutos embalados em filme PN por 30 e 60 dias em comparação aos demais tratamentos (Tabela 10). O uso da embalagem a vácuo proporciona em condições de anaerobiose, onde o piruvato é mantido no citosol e através de uma reação catalisada pela piruvato descarboxilase, é quebrado em dióxido de carbono e acetaldeído (TAIZ; ZEIGER, 2009; ALBERTS et al., 2004; LEHNINGER et al., 2007). Utilizando embalagens plásticas de polietileno, Ben-Arie et al. (1991) e Pesis et al. (1986) conseguiram remover a adstringência de caquis ‘Triumph’.

Arnal e Del Rio (2004) encontraram valores similares de produção de acetaldeído em caquis ‘Rojo Brillante’.

Segundo Fukushima et al. (1991), a aplicação de etanol mostrou-se mais eficiente que a aplicação de acetaldeído em frutos de caqui ‘Hiratanenashi’. Esse fato pode ser explicado pela maior eficiência dos frutos em absorver etanol em comparação ao acetaldeído.

Tabela 9 – Teor de etanol ($\mu\text{g/g}$ de polpa) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,08 (0,00)	0,06 (0,00)	0,08 (0,00)
Etanol	0,11 ($\pm 0,01$)	0,11 (0,00)	0,12 ($\pm 0,01$)	0,11 ($\pm 0,01$)	0,08 ($\pm 0,01$)
Polinylon	0,00 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)	-
<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	-	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 0,051 $\mu\text{g/g}$ de polpa.

Tabela 10 – Teor de acetaldeído ($\mu\text{g/g}$ de polpa) de caquis ‘Giombo’ em função de diferentes tratamentos

Tratamento	<i>Dias a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C</i>				
	0	2	4	6	8
Controle	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Etanol	0,00 (0,00)	0,08 (0,00)	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)
Polinylon	0,00 (0,00)	0,14 ($\pm 0,34$)	0,15 ($\pm 0,56$)	0,13 (0,00)	0,06 ($\pm 0,32$)
<i>Dias a 22°C após 60 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,08 (0,35)	0,07 ($\pm 0,49$)	0,08 ($\pm 0,49$)	0,08 ($\pm 0,24$)	0,11 ($\pm 0,26$)
<i>Dias a 22°C após 90 dias de armazenamento a 5°C</i>					
	0	2	4	6	8
Controle	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-
Polinylon	0,00 (0,00)	0,00 ($\pm 0,78$)	-	-	-

D0= logo após a retirada dos frutos do armazenamento a 5°C. Valores entre parênteses representam o erro padrão da média. Valor inicial: 0,002816 $\mu\text{g/g}$ de polpa.

No presente trabalho foram observados efeitos positivos do uso do filme de polínylon sendo eles: a possibilidade do uso do vácuo para remoção da adstringência dos frutos e a manutenção da qualidade dos frutos após a retirada dos mesmos da refrigeração. Além disso, durante os 3 períodos avaliados (30, 60 e 90 dias), a firmeza de polpa dos frutos foi mantida em níveis adequados para comercialização após 2 dias de armazenamento a 22°C.

Pelos dados obtidos para a firmeza de polpa e índice de adstringência ficou demonstrado que a associação do método de remoção da adstringência utilizando etanol com a refrigeração (5°C até 30 dias) traz resultados satisfatórios, ou seja, enquanto o etanol promove a remoção da adstringência, a refrigeração atua na redução da perda de água e respiração, além de diminuir o crescimento de patógenos. Porém, quando os frutos tratados com etanol foram mantidos em armazenamento a 5°C por mais de 30 dias houve desenvolvimento de injúrias pelo frio, o que torna inviável o armazenamento por períodos superiores.

2.2.4.3 Conclusão

O uso de embalagem a vácuo com polínylon é eficiente para a remoção da adstringência de caqui ‘Giombo’, sendo que os frutos podem ser armazenados até 90 dias a 5°C.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação da dose de 1,75mL etanol kg⁻¹ por um período de 12 horas é suficiente para a remoção total da adstringência de caquis cv. Giombo. Esta aplicação mantém a firmeza dos frutos em nível adequado para comercialização quando armazenados em temperatura ambiente, otimizando a produção pelo menor tempo de exposição e concentração de etanol, resultando em economia para os produtores. Porém, um fator importante a ser observado na aplicação de etanol é a temperatura. No presente trabalho, observou-se que temperaturas abaixo de 20°C não permitem a remoção da adstringência de caquis ‘Giombo’. Temperaturas muito elevadas também podem ser prejudiciais aos frutos, causando manchas na casca.

Embora a aplicação de 1,75mL etanol kg⁻¹ por fruto por 12 horas seja eficiente para a remoção total da adstringência de caquis cv. Giombo, este tratamento não permite o armazenamento dos frutos sob refrigeração a 5°C. Nos experimentos realizados observou-se que após 30 dias de armazenamento a 5°C os frutos apresentam injúrias pelo frio e sintomas severos de desidratação. Uma opção para a manutenção da qualidade de caquis ‘Giombo’ sob armazenamento refrigerado é o uso em embalagens plásticas a vácuo que, além de reduzir a desidratação, possibilita simultaneamente a remoção da adstringência dos frutos. No presente trabalho foi verificado que a embalagem a vácuo utilizando o filme polinyon apresenta potencial de uso, considerando que, além de promover completa remoção da adstringência, possui facilidade para o selamento e permite a manutenção do vácuo por período prolongado.

A parceria entre a Universidade e o produtor, possibilitou a troca de conhecimentos e experiências e a confirmação da eficácia do método e das tecnologias estudados. O uso do polinyon vem sendo utilizado pelo Sr. Mark Ide (produtor de caqui) em embalagens contendo 15 frutos, seladas a vácuo e refrigeradas. Entre as vantagens encontradas pelo estudo avaliado estão: agregação de valor aos frutos (pela venda dos mesmos fora da safra), remoção da adstringência precoce após armazenamento refrigerado e, principalmente, a manutenção da firmeza de polpa dos frutos em níveis adequados para a comercialização.

REFERÊNCIAS

ALBERTS, B.; JOHNSON, A.; LEWIS, J.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WALTER, P. **Biologia molecular da célula**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 1584 p.

ANTONIOLLI, L.R.; CASTRO, P.R.C.; KLUGE, R.A.; SCARPARE FILHO, J.A. Remoção da adstringência de frutos de caqui 'Giombo' sob diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 10, p. 2083-2091, out. 2000.

_____. Influência da embalagem de polietileno na remoção da adstringência e na qualidade de caquis (*Diospyros kaki* L.), cv. Giombo, armazenados sob refrigeração. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 2, p. 293-297, 2001.

_____. Remoção da adstringência de frutos de caquizeiro 'Giombo' sob diferentes temperaturas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 687-691, 2002.

ARNAL, L.; DEL RÍO, M.A. Effect of cold storage and removal adstringency on quality of persimmon fruit (*Diospyros kaki*, L.) cv. Rojo Brillante. **Food Science and Technology International**, Malden, v. 10, n. 3, p. 179-185, 2004.

ARTÉS, F.; CONESA, M.A.; HERNÁNDES, S.; GIL, M.I. Keeping quality of fresh-cut tomato. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 17, p. 153-162, 1999.

AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos**. São Paulo: Nobel, 1993. 114 p.

BATISSE, C.; FILS-LYCAON, B.; BURET, M. Pectin changes in ripening cherry fruit. **Journal of Food Science**, Malden, v. 59, n. 2, p. 389-393, 1994.

BEN-ARIE, R.; SONEGO, L. Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon, **Journal of Food Science**, Malden, v. 58, p. 1397-1400, 1993.

BEN-ARIE, R.; ZUTKHI, Y. Extending the storage life of 'Fuyu' persimmon by modified-atmosphere packaging. **Hortscience**, Alexandria, v. 27, n. 7, p. 811-813, 1992.

BEN-ARIE, R.; ZUTKHI, Y.; SONEGO, L.; KLEIN, J. Modified atmosphere packaging for longterm storage of astringent persimmons. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 1, p. 169-179, 1991.

BIASI, L.A.; GERHARDT, I.R. Efeito da aplicação de vinagre, álcool e ethephon na destanização de caquis cv. Okira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 14, n. 2, p. 31-36, 1992.

BRACKMANN, A.; MAZARO, S.M.; SAQUETE, A.A. Frigoconservação de caquis (*Diospyrus kaki* L.) das cultivares Fuyu e Rama Forte. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 27, n. 4, p. 561-565, 1997.

BRACKMANN, A.; STEFFENS, C.A.; MAZARO, S.M. Armazenamento de caqui (*Diospyrus kaki*, L.), cv. Fuyu, em condições de atmosfera modificada e controlada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 42-46, 1999.

CAMPO-DALL'ORTO, F.A.; OJIMA, M.; BARBOSA, W.; ZULLO, M.A.T. Novo processo de avaliação da adstringência dos frutos no melhoramento do caquizeiro. **Bragantia**, Campinas, v. 55, n. 2, p. 237-243, 1996.

CHIOU, D.G.; EDAGI, F.K.; MAIA, F.A.; KLUGE, R.A. Destanização de caquis cv. Giombo em diferentes concentrações de etanol e tempos de exposição. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 14., 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. 1 CD-ROM.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2005. 785 p.

CIA, P.; BENATO, E.A.; SIGRIST, J.M.M.; SARANTOPOULOS, C.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M. Modified atmosphere packaging for extending the storage life of 'Fuyu' persimmon. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 42, p. 228-234, 2006.

COLLINS, R.J.; TISDELL, J.S. The influence of storage time and temperature on chilling injury in Fuyu and Suruga persimmon (*Diospyros kaki* L.) grown in subtropical Australia. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 6, n. 1/2, p. 149-157, 1995.

CRISOSTO, C.H. **Persimmon**. Disponível em: <<http://www.uckac.edu/postharv/PDF%20files/persimmon.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2010.

CRISOSTO, C.H.; MITCHAM, E.J.; KADER, A.A. **Persimmons: recommendations for maintaining postharvest quality**. Disponível em: <<http://postharvest.ucdavis.edu/produce/storage.html>>. Acesso em: 30 maio 2011.

DAVIS, P.L.; CHACE, W.G. Jr. Determination of alcohol in citrus juice by gas chromatographic analysis of headspace. **HortScience**, Alexandria, v. 4, p. 117-119, 1969.

EDAGI, F.K.; KLUGE, R.A. Remoção de adstringência de caqui: um enfoque bioquímico, fisiológico e tecnológico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 2, p. 585-594, 2009.

EDAGI, F.K.; CHIOU, D.G.; TERRA, F.A.M.; SESTARI, I.; KLUGE, R.A. Remoção da adstringência de caquis 'Giombo' com subdosagens de etanol. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, p. 2022-2028, 2009.

FUKUSHIMA, T.; KITAMURA, T.; MURAYAMA, H.; YOSHIDA, T. Mechanisms of astringency removal by ethanol treatment in 'Hiratanenashi' kaki fruits. **Japanese Society for Horticultural Science Journal**, Tokyo, v. 60, n. 3, p. 685-694, 1991.

GAZIT, S.; LEVY, Y. Adstringency and removal in persimmon. **Israel Journal of Agricultural Research**, Rehovot, v. 13, n. 3, p. 125-132, 1963.

HRIBAR, J.; ZAURTANIK, M.; SIMCIC, M.; VIDRIH, R. Changes during storing and adstringency removal of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.). **Acta Alimentaria**, Hungary, v. 29, n. 2, p. 123-136, 2000.

ITAMURA, H.; FUKUSHIMA, T. Effects of several treatments on the behavior of Tannin in Japanese persimmon fruits. **Bulletin Yamagati University Agricultural Science**, Tsuruoka, v. 10, p. 917-922, 1989.

ITTAH, Y. Sugar content changes in persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.) during artificial ripening with CO₂: a possible connection to deastringency mechanisms. **Food Chemistry**, London, v. 48, n. 1, p. 25-29, 1993.

ITO, S. The persimmon. In: HULME, A.C. **The biochemistry of fruits and their products**. London: Academic Press, 1971. v. 2, chap. 8, p. 281-301.

KADER, A.A. A summary of CA requirements and recommendations for fruits other than apples and pears. In: INTERNATIONAL CONTROLLED ATMOSPHERE RESEARCH CONFERENCE, 7., 2007, Davis. **Abstracts...** Davis: University of California, 1997. v. 3, p. 1-34.

KATO, K. Astringency removal and ripening as related to ethanol concentration in persimmon fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 53, n. 3, p. 278-289, 1984.

_____. Astringency removal and ripening related to temperature during the astringency removal ethanol in persimmon fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 55, n. 4, p. 498-509, 1987.

KAYS, S.J. Development of plants and plant parts. In: _____. **Postharvest physiology of perishable plant products**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. p. 257-333.

KIM, Y.S., JOENG, S.B., SON, D.S.; LEE, K.K. Studies of the causal factors of skin browning during storage and its control in non-astringent persimmon. **Research Reports of the Rural Development Administration**, Wallingford, v. 3, n. 3, p. 62-72, 1989.

KNEE, M.; HATFIELD, S.G.S.; SMITH, S.M. Evaluation of various of maturity for harvest of apple fruit intended for long-term storage. **Journal of Horticultural Science**, Ashford, v. 64, p. 403-411, 1989.

LEE, S.K.; KADER, A.A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 20, n. 3, p. 207-220, 2000.

LEHNINGER, A.L.; COX, M.M.; DAVID, N. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Salvier, 2007. 1232 p.

LYONS, J.M. Chilling injury in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, Palo Alto, v. 24, p. 455-466, 1973.

MARTINS, C.R.; GIRALDI, C.L.; CORRENT, A.R.; SCHENATO, P. G.; ROMBALDI, C.V. Períodos de refrigeração antecedendo o armazenamento sob atmosfera controlada na conservação decaqui 'fuyu'. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 28, n. 4, p. 815-822, jul./ago. 2004.

MARTINS, F.P.; PEREIRA, F.M. **Cultura do caquizeiro**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 71 p.

MATSUO, T.; ITOO, S. A model experiment for de-astringency of persimmon fruit with high carbón dioxide treatment: in vitro gelation of kaki-tannin by reacting with acetaldehyde. **Agricultural Biology Chemistry**, Tokyo, v. 46, n. 3, p. 683-689, 1982.

McGUIRRE, R.G. Reporting of objective color measurements. **HortScience**, Alexandria, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, 1992.

McRAE, E.A Development at chilling injury in New Zeland grow 'fuyu' persimmon during storage. **New Zealand Journoul of Experimental Agriculture**, Auckland, v. 15, p. 333-334, 1987.

MOURA, M.A. **Efeito da embalagem e do armazenamento no amadurecimento do caqui (*Diospyros kaki* L.) cultivar Taubaté**. 1997. 56 p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

MUÑOZ, V.R.S. **Destanização do caqui (*Diospyros kaki* L.) 'Rama Forte'**. 2002. 164 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MURRAY, R.; VALENTINI, G. Storage and quality of peach fruit harvest at different stages of maturity. **Acta Horticulturae**, Wageningen, n. 465, p. 455-463, 1998.

NAM, M.H.; JUNG, Y.T.; YANG, E.S. Studies on the simple processing and storage methods in astringent persimmons. **Research Reports of the Rural Development Administration**, Wallingford, v. 34, n. 2, p. 70-76, 1992.

NISHIBA, I.; MURATA, N. Chilling sensitivity in plants and cyanobacteria: the crucial contribution of membrane lipids. **Annual Rewiew of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Rockville, v. 47, p. 541-568, 1996.

OSHIDA, M.; YONEMORI, K.; SUGIURA, A. On the nature of coagulated tannins in astringency-type persimmon fruit after an artificial treatment of astringency removal. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 8, n. 4, p. 317-327, 1996.

PAULL, R.E. Effect of temperature and relative humidity on fresh commodity quality. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 15, p. 263-277, 1999.

PENTEADO, S.R. Cultura do caquizeiro. In: _____. **Fruticultura de clima temperado em São Paulo**. Campinas: Fundação Cargill, 1986. cap. 8, p. 157-173.

PESIS, E.; LEVI, A.; BEN-ARIE, R. Deastringency of persimmon fruits by creating a modified atmosphere in polyethylene bags. **Journal of Food Science**, Malden, v. 51, n. 4, p. 1014-1017, 1986.

PINTO, V.A.J. **Amadurecimento de caqui 'Fuyu' em função da exposição ao frio, atmosfera controlada e 1-MCP**. 2009. 79 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

PODD, L.A.; VAN STADEN, J. The role of ethanol and acetaldehyde in flower senescence and fruit ripening: a review. **Plant Growth Regulation**, Amsterdam, v. 26, p. 183-189, 1998.

PROGRAMA BRASILEIRO PARA A MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA. **Normas de classificação do caqui**. São Paulo: CEAGESP, Centro de Qualidade em Horticultura, 2000. 4 p. (CQH. Documentos, 22).

RAGAZZINI, D. **El kaki**. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 1985. 176 p.

SALVADOR, A.; ARNAL, L.; BESADA, C.; LARREA, V.; QUILES, A.; PÉRES-MUNUERA, I. Physiological and structural changes during ripening and deastringency treatment of persimmon cv. 'Rojo brillante'. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 46, p. 181-188, 2007.

SALUNKHE, D.K.; DESAI, B.B. Persimmon. In: _____. **Postharvest biotechnology of fruits**. Boca Raton: CRC Press, 1984. v. 2, chap. 15, p. 105-109.

SETER, S.D.; CHAPMAN, G.W.; FORBUS Jr., W.R.; PAYNE, J.A. Sugar and nonvolatile acid composition of persimmons during maturation. **Journal of Food Science**, Malden, v. 56, p. 989-991, 1991.

SEYMOUR, G.B.; TAYLOR, J.E.; TUCKER, G.A. **Biochemistry of fruit ripening: persimmon**. London: Chapman & Hall, 1993. 454 p.

SHAMAILA, M.; POWRIE, W.D.; SKURA, B.J. Sensory evaluation of strawberry fruit stored under modified atmosphere packaging (MAP) by quantitative descriptive analysis. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, p. 1168-1172, 1992.

SUGIURA, A.; TOMANA, T. Relationships of ethanol production by seeds of different types of Japanese persimmons and their tannin content. **HortScience**, Alexandria, v. 18, n. 3, p. 319-321, 1983.

TAIRA, S. Adstringency in persimmon. **Modern Methods of Plants Analysis**, Berlin, v. 18, p. 97-110, 1996.

TAIRA, S.; ONO, M.; MATSUMOTO, N. Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 12, p. 265-271, 1997.

TAIRA, S.; ITAMURA, H.; ABE, K.; OOI, K.; WATANABE, S. Effects of harvest maturity on removal of astringency in Japanese persimmon (*Diospyros kaki*), 'Hiratanenashi' fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 58, n. 4, p. 813-818, 1990.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2009. 820 p.

TAYLOR, J.E. Exotics. In: SEYMOUR, G.B.; TAYLOR, J.E.; TUCKER, G.A. **Biochemistry of fruit ripening**. London: Chapman & Hall, 1993. chap. 5, p. 151-186.

TERRA, F.A.M.; EDAGI, F.K.; PUPIN, F.; KLUGE, R.A. Destanização de caquis cv. Giombo em diferentes temperaturas e tempos de exposição. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 14., 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. 1 CD-ROM.

TIAN, J.W.; XU, M.X.; HE, P.C. Study on the physiology of postharvest softening of *Diospyros kaki* fruits. **Plant Physiology Communications**, Beijing, v. 2, p. 109-111, 1991.

VIDRIH, R.; SIMCIC, M.; HRIBAR, J.; PLESTENJAK, A. Astringency removal by high CO₂ treatment in persimmon fruit (*Diospyros kaki*). **Acta Horticulturae**, Leuven, n. 368, p. 652-656, 1994.

VILAS BOAS, B.M.; PRADO, M.E.T.; VILAS BOAS, E.V.B.; NUNES, E.E.; ARAÚJO, F.M.M.C. de; CHITARRA, E.B. Qualidade pós-colheita de melão 'orange flesh' minimamente processado armazenado sob refrigeração e atmosfera modificada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 424-427, 2004.

VITTI, D.C.C. **Destanização e armazenamento refrigerado de caqui 'Rama Forte' em função da época de colheita**. 2009. 123 p. Dissertação (Doutorado em Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

WILLS, R.; McGLASSON, B.; GRAMHAM, D.; JOYCE, D. **Postharvest: an introduction to the physiology and handling of fruits, vegetables and ornamentals**. Sydney: UNSW Press, 1998. 262 p.

WOOLF, A.B.; BALLS, S.; SPOONER, K.J.; LAY-YEE, M.; FERGUSON, I.B.; WATKINS, C.B.; GUNSON, A.; FORBES, S.K. Reduction of chilling injury in the sweet persimmon 'Fuyu' during storage by dry air heat treatments. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 11, p. 155-164, 1997.

WRIGHT, K.P.; KADER, A.A. Effect of controlled-atmosphere storage on the quality and carotenoid content of sliced persimmons and peaches. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 89-97, 1997.

ANEXOS

Figura 18 - Frutos do tratamento controle. 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 19 - Aplicação 1,75ml de etanol por 12 horas. 30 dias armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 20 - Caquizeiro 'Giombo' em Mogi das Cruzes/SP

Figura 21 - Caquizeiro 'Giombo' em Mogi das Cruzes/SP

Figura 22 - Frutos de caquizeiro 'Giombo'

Figura 23- Frutos de caquizeiro 'Giombo'

Figura 24 - Caixa de remoção de adstringência.
Aplicação de etanol

Figura 25 - Frutos da caracterização. Experimento 1

Figura 26 - Aplicação de 1,75mL de etanol por 12 horas.
4º dia de armazenamento a 22°C.
Experimento 1

Figura 27 - Aplicação de 1,75mL de etanol por 24 horas.
4º dia de armazenamento a 22°C.
Experimento 1

Figura 28 - Aplicação de 3,5mL de etanol por 12 horas. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 1

Figura 29 - Aplicação de 3,5mL de etanol por 24 horas. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 1

Figura 30 - Frutos da caracterização. Experimento 2

Figura 31 - Frutos com remoção de adstringência a 5°C. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 2

Figura 32 - Frutos com remoção da adstringência a 10°C. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 2

Figura 33 - Frutos com remoção da adstringência a 15°C. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 2

Figura 34 - Frutos da caracterização. Experimento 3

Figura 35 - Frutos embalados em filme PEBD de 20µm de espessura. Experimento 3

Figura 36 - Frutos embalados em filme PP de 20µm de espessura. Experimento 3

Figura 37 - Frutos embalados em filme Polinylon (PN) de 20µm de espessura. Experimento 3

Figura 38 - Frutos embalados em filme PEBD de 20µm de espessura por 3 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 39- Frutos embalados em filme PEBD de 20µm de espessura por 5 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 40 - Frutos embalados em filme PP de 20µm de espessura por 3 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 41 - Frutos embalados em filme PP de 20µm de espessura por 5 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 42 - Frutos embalados em filme PN de 20µm de espessura por 3 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 43- Frutos embalados em filme PN de 20µm de espessura por 5 dias. 4º dia de armazenamento a 22°C. Experimento 3

Figura 44 - Frutos do tratamento controle após 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 45 - Frutos do tratamento controle. 8º dia de armazenamento a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 46 - Aplicação de 1,75mL de etanol por 12 horas. 4º dia de armazenamento a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 47 - Aplicação 1,75mL de etanol por 12 horas. 8º dia de armazenamento a 22°C após 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 48 - Chilli Injury. Aplicação de 1,75mL de etanol por 12 horas após 30 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 49 - Frutos do tratamento controle após 60 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 50 - Aplicação 1,75mL de etanol por 12 horas após 60 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 51 - Frutos embalados em filme PN de 20 μ m após 30 dias armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 52 - Frutos embalados em filme PN de 20 μ m após 60 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4

Figura 53- Frutos embalados em filme PN de 20 μ m após 90 dias de armazenamento a 5°C. Experimento 4