

Avaliação do teor de vitamina C de preparados sólidos para refresco comercializados em Campo Grande-MS

Meyliane Fabiana Rosa¹, Aline Marques Rosa¹, Rúbia Adrieli Sversut¹, Marcos Serrou do Amaral², Nájla Mohamad Kassab^{1*}

¹ Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Alimentos e Nutrição, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Avenida Costa e Silva s/nº, Bairro Universitário, CEP nº 79070-900, Campo Grande-MS.

* Correio eletrônico: nmkassab@gmail.com.

² Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Avenida Costa e Silva s/nº, Bairro Universitário, CEP nº 79070-900, Campo Grande-MS.

Recebido em: 29 de setembro de 2017

Aceito em: 31 de maio de 2018

RESUMO

Os sucos naturais têm sido amplamente substituídos pelos preparados sólidos para refresco (PSR), o que pode resultar em perda nutricional de componentes importantes, como o ácido ascórbico (AA). Dessa forma, este estudo objetivou analisar o teor de AA, determinar a acidez total titulável e o pH em amostras de PSR sabor abacaxi comercializados nos mercados varejistas de Campo Grande-MS e, além disso, caracterizar o AA empregado como substância química de referência. Foram analisadas 10 amostras de PSR sabor abacaxi, por meio do método de Tillmans modificado, e todas apresentaram teor de AA acima do mínimo exigido na dose dietética recomendada, atendendo aos requisitos da RDC nº 360/2003. Entretanto, 50% das amostras apresentaram teor de AA acima do limite máximo permitido de 20% para mais ou para menos segundo o declarado no rótulo. O estudo realizado confirmou que a utilização dos PSR é uma boa opção alimentícia para alcançar a dose diária necessária de AA a baixo custo.

Palavras-chave: vitamina C, titulometria, determinação do teor, controle de qualidade.

SUMMARY

Evaluation of the vitamin C content of solid preparations for soft drinks marketed in Campo Grande-MS

Natural juices have been largely replaced by solid refreshments (SR), which can result in nutrient loss of important components, such as ascorbic acid (AA). Thus, this study aimed to analyze the AA content, determine the titratable total acidity and pH in samples of pineapple-flavored SR marketed in the retail markets of Campo Grande-MS and, in addition, characterize AA used as Reference Chemical Substance. Ten samples of pineapple-flavored SR were analyzed using the modified Tillmans method, and all presented AA content above the minimum required in the recommended dietary dose, meeting the requirements of RDC 360/2003. However, 50% of the samples presented AA content above the maximum allowed limit of 20% for more or less as stated on the label. The study confirmed that the use of SR is a good dietary option to achieve the necessary daily dose of AA at a low cost.

Key words: Vitamin C, titrimetry, content determination, quality control.

INTRODUÇÃO

Os preparados sólidos para refrescos (PSR) são definidos como produto à base de suco ou extrato vegetal de sua origem e açúcares, podendo ser adicionados de edulcorantes hipocalóricos e não calóricos, destinados à elaboração de bebida, para o consumo imediato, pela adição de água potável [1]. Os PSR que não contiverem a matéria-prima natural de sua origem são considerados artificiais cuja denominação vem seguida da palavra “artificial” e, ainda, é vedado o uso da denominação “bebida de fruta, ou de extrato vegetal ou de parte do vegetal” em substituição à denominação “refresco” [1].

Os PSR surgiram na década de 60 e eram comercializados em embalagens pequenas. No início dos anos 90 houve uma perda de mercado dos PSR para os refrigerantes. A partir de então, foi necessário inovar, e no final dos anos 90, a indústria alimentícia optou pela adição de polpa de fruta na composição do PSR, além de estampar as embalagens, mudando assim o conceito do consumidor [2].

Essas mudanças alavancaram a produção dos PSR, chegando a quase 4,5 bilhões de litros em 2016, aumento de 3,11 % quando comparado ao ano de 2010. Atualmente, os

PSR são utilizados em mais de 54% dos lares brasileiros, com consumo anual *per capita* de 21,79 litros [3].

De acordo com uma pesquisa de hábitos alimentares realizada no Brasil os PSR são considerados itens essenciais da cesta básica e constituem alternativa econômica em comparação a sucos prontos e refrigerantes [4], pois além do baixo custo, os PSR ainda têm como vantagens a praticidade no preparo e a adição de vitaminas e minerais na composição [5]. Apesar desses ingredientes serem opcionais, quando adicionados, devem estar em quantidade igual ou superior a 5% da ingestão diária recomendada por porção indicada no rótulo [6].

A principal vitamina intencionalmente adicionada aos PSR é o ácido L-ascórbico (AA), também conhecido como vitamina C (ver figura 1). O AA tem fórmula molecular $C_6H_8O_6$ e massa molecular de $176,12 \text{ g mol}^{-1}$. O AA apresenta-se como pó fino, cristalino, branco ou ligeiramente amarelado. No estado sólido é estável ao ar, mas em solução oxida-se rapidamente. Sua solução aquosa é límpida. É facilmente solúvel em água, pouco solúvel em etanol e acetona, insolúvel em éter etílico, clorofórmio, éter de petróleo e benzeno. Funde-se na faixa de 189 a 192°C, com decomposição [7].

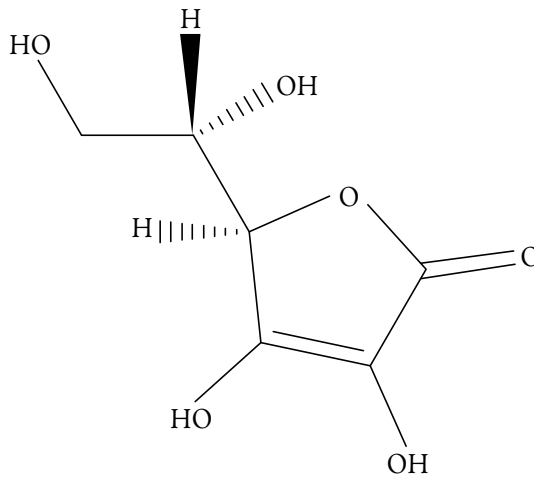


Figura 1. Estrutura química do ácido L-ascórbico.

O AA não é sintetizado pelo organismo humano, todavia é essencial para diversas funções bioquímicas, atuando como agente redutor em inúmeras reações, como síntese e reparo do tecido conjuntivo, além de facilitar a absorção de ferro no intestino. Sua ação

antioxidante protege contra infecções e danos causados por radicais livres, como em situações de estresse oxidativo, protegendo o endotélio capilar [8, 9].

Por esses benefícios, o uso do AA foi amplamente difundido e muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para quantificá-lo em diversas matrizes. Em sucos de frutas o método de Tillmans é o mais utilizado por ser sensível e capaz de quantificar baixos teores de AA. O 2,6-diclorofenol-indofenol (DCFI) é o indicador desse método, sofrendo redução na presença de AA [10], conforme ilustrado na figura 2.

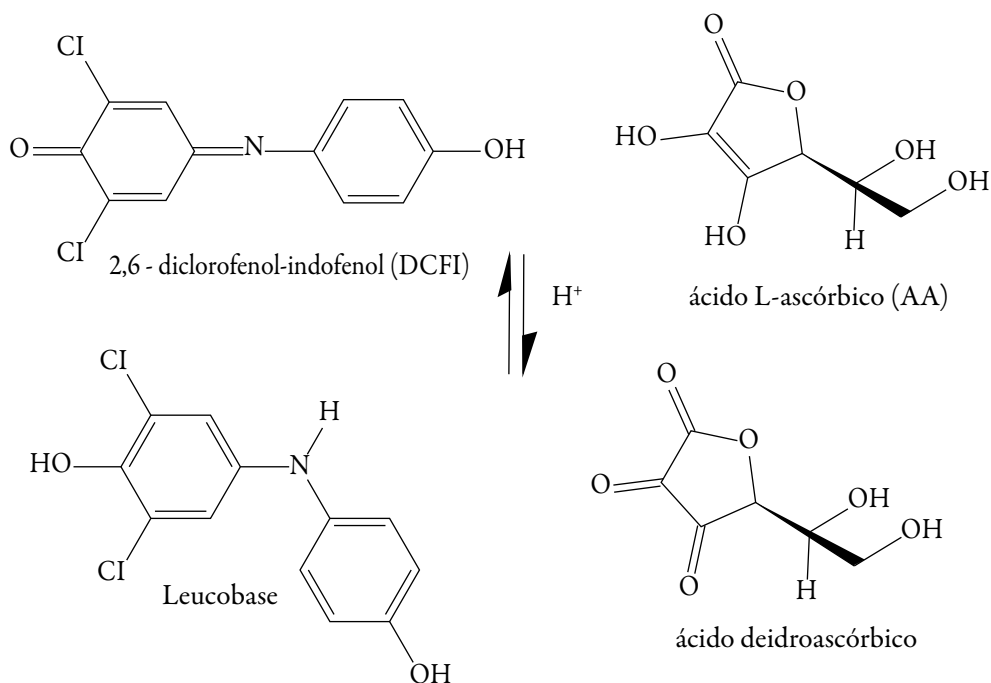


Figura 2. Reação de redução do 2,6-diclorofenol-indofenol (DCFI) pelo ácido L-ascórbico (AA).

A reação é realizada na presença de solução aquosa de ácido oxálico 1% (p/v) para evitar a auto-oxidação do AA em pH elevado. O ponto final da titulação é detectado pelo aparecimento da coloração rosada no titulado, que caracteriza o excesso DCFI não reduzido em solução ácida [11].

O aumento do consumo de sucos industrializados pela população brasileira na última década fez com que a ANVISA por meio da RDC n° 360/2003 instituisse normas de qualidade para a comercialização de PSR. Entretanto, são poucos os trabalhos publicados na literatura referentes à determinação do teor de AA em refrescos em pó [4, 5, 12, 13].

Considerando a escassez de trabalhos científicos relacionados com a qualidade dos PSR, tornou-se justificável a realização do presente trabalho, o qual teve por objetivo realizar a determinação do teor de AA, acidez total titulável (ATT) e o pH em amostras de PSR sabor abacaxi comercializados em mercados varejistas de Campo Grande-MS com intuito de verificar se os mesmos atendem a legislação vigente e, ademais, caracterizar o AA empregado como Substância Química de Referência (SQR).

METODOLOGIA

Substância química de referência (SQR) e amostras

A SQR do ácido L-ascórbico com 97,54% de pureza declarada foi adquirida da distribuidora farmacêutica Valdequímica. Foram adquiridas dez amostras de diferentes marcas de PSR no sabor abacaxi, em mercados varejistas da cidade de Campo Grande-MS. As amostras foram codificadas por letras de A a J.

Caracterização da SQR

A SQR de AA foi previamente identificada através da determinação, em triplicata, da faixa de fusão, empregando o equipamento digital PF1500 Gehaka[®] e tubos capilares de 1 mm de espessura e 6 cm de comprimento.

Adicionalmente, realizou-se a identificação por espectroscopia de absorção na região do UV, empregando o modo varredura de 200 a 400 nm no espectrofômetro UV-VIS da Thermo Scientific[®] modelo Evolution 60S.

Além disso, também foram avaliados a solubilidade frente aos solventes água, etanol, acetona, éter etílico e clorofórmio e o pH da SQR de AA, por meio do medidor de pH digital Bel Engineering[®] modelo W3B.

Preparação das amostras e determinação do teor de AA

Pesou-se de cada amostra a quantidade de pó equivalente a 25 mg de AA, a qual foi transferida para balão volumétrico de 250 mL, completou-se o volume com solução aquosa de ácido oxálico 1% (p/v). Em seguida, uma alíquota de 25 mL foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com ácido oxálico 1% (p/v). Por fim, transferiu-se 10 mL da solução anterior para Erlenmeyer contendo 30 mL de ácido oxálico 1% (p/v), o qual foi titulado com DCFI. Esse é o método titulométrico de Tillmans recomendado pela Association of Official Analytical Chemists e modificado por Benassi e Antunes [14].

As determinações titulométricas foram realizadas em triplicata e os reagentes e solventes empregados eram de grau analítico.

Acidez total titulável (ATT)

Foi diluído 1,0 g de PSR em 50 mL de água destilada e, em seguida, titulou-se com solução de NaOH 0,1 N, empregando 2 gotas de fenolftaleína como indicador. A ATT foi determinada em triplicata e expressa em gramas de ácido cítrico anidro/100 g de suco pronto [10].

Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada na temperatura de 24 ± 2 °C após a preparação do suco conforme recomendação do fabricante expressa no rótulo. Nessa análise foi utilizado o medidor de pH da marca Bel Engeneering modelo W3B, previamente calibrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da SQR

A SQR apresentou-se como pó cristalino ligeiramente amarelado, facilmente solúvel em água, pouco solúvel em etanol e acetona e insolúvel em éter etílico e clorofórmio. A fusão ocorreu na temperatura de 191,2°C e o pH encontrado foi 2,3. Esses resultados corroboram com a monografia do fármaco [7].

A figura 3 ilustra o perfil espectral da SQR do AA, realizado por espectroscopia de absorção na região do UV, empregando HCl 0,1 M como solvente. O resultado encontrado está condizente com o descrito na literatura, sendo o máximo de absorção próximo a 250 nm [15]. Dessa forma, a SQR cumpriu os testes de identificação propostos pela Farmacopeia Brasileira [7].

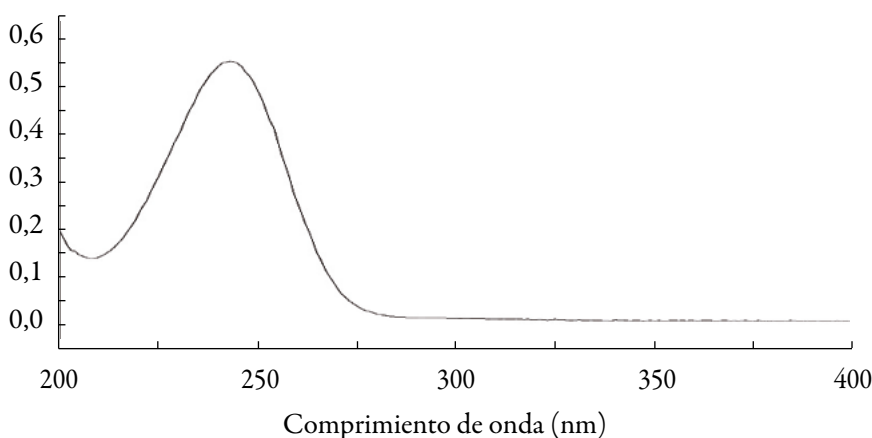


Figura 3. Perfil espectral do ácido L-ascórbico com o máximo de absorção em 243nm na região do UV empregando HCl 0,1 M como solvente.

Análise quantitativa das amostras

Os resultados encontrados nas determinações de teor de AA, acidez total titulável e pH das amostras de PSR analisadas estão ilustrados na tabela 1.

Tabela 1. Teor médio de AA, porcentagem da ingestão dietética de referência (IDR), valor médio de acidez total titulável (ATT) e pH dos PSR sabor abacaxi analisados.

Amostra	Teor de AA (mg/100 mL)		IDR ^b (%/100 mL)		ATT (g C ₆ H ₈ O ₇ /100 g)	pH
	Declarado	Encontrado ^a	Declarado	Encontrado ^a		
A*	6,75	9,96±0,32	15,0	22,14±0,32	0,34±0,10	3,37
B	3,35	3,66±0,33	7,44	8,14±0,33	0,21±0,05	3,48
C*	3,40	4,57±0,01	7,55	10,17±0,01	0,24±0,05	3,50
D	8,50	8,28±0,01	18,88	18,40±0,01	0,21±0,01	3,53
E	7,50	6,49±0,33	16,66	14,42±0,33	0,20±0,05	4,10
F	3,40	3,96±0,33	7,55	8,82±0,33	0,24±0,15	3,08
G*	4,50	5,93±0,32	10,0	13,19±0,32	0,17±0,05	3,54
H*	3,40	4,58±0,01	7,55	10,20±0,01	0,22±0,05	3,37
I	3,40	3,55±0,65	7,55	7,89±0,65	0,20±0,05	3,47
J*	7,50	10,29±0,01	16,66	22,88±0,01	0,16±0,05	3,25

^aMédia de três determinações com desvio padrão.

^bIngestão dietética de referência (IDR) de AA = 45 mg para adultos.

*Amostras com teor de AA acima do recomendado pela RDC 360/2003

C₆H₈O₇: ácido cítrico.

A RDC 360/2003 estabelece que uma vez declarada a presença de AA no rótulo, o teor deve ser igual ou superior a 5% da IDR, por porção e, todas as amostras analisadas continham teor de AA acima do estabelecido, o que demonstra que as empresas produtoras dos PSR têm cumprido com as recomendações da legislação [6].

Contudo, os limites de AA nos PSR, segundo a RDC 360/2003, devem estar entre 80 a 120% do valor declarado [6]. Dentre as amostras analisadas, 50% apresentaram teor acima do recomendado, como pôde ser observado na tabela 1, entretanto, nenhuma amostra apresentou teor de AA abaixo do limite mínimo permitido. Os teores elevados de AA podem ser justificados pelo uso dessa substância como aditivo alimentar para prevenir a deterioração dos alimentos por mecanismos oxidativos [16].

Os poucos trabalhos disponíveis na literatura referentes à determinação do teor de AA em refrescos em pó também encontraram discrepâncias entre os valores declarados e os obtidos experimentalmente. Moreira *et al.* [17] avaliaram 11 amostras de PSR, das quais 4 continham teores de AA superiores aos declarados nos rótulos. Cruz *et al.* [13] analisaram o teor de AA de 10 amostras de PSR sabor limão e laranja e todas apresentaram quantidades de AA maiores do que o informado nas embalagens.

José *et al.* [12] ao realizar a determinação do teor de AA em PSR sabor limão constataram que todas as amostras continham teor inferior ao mínimo estabelecido pela legislação. Granato *et al.* [18] avaliaram 60 amostras de bebidas prontas para beber e sucos em pó e em 76,7% das amostras não foram encontrados valores similares aos declarados nas embalagens. Além disso, os teores de AA encontrados no estudo foram de 12% a 90% menores do que os valores declarados pelos fabricantes.

Moreira *et al.* [5] analisaram 11 amostras de PSR sabor tangerina e verificaram que a variação dos teores de AA obtidos experimentalmente em relação aos valores declarados nas embalagens foi superior a 20%. Assim, as marcas analisadas não estavam em conformidade com a legislação.

Amostras de PSR com teores de AA acima de 7,5% da IDR, em 100 mL da bebida pronta para consumo, são classificadas como ricas em vitamina C, enquanto amostras com teores de AA acima de 15,0% são classificadas como fontes de AA [19]. Portanto, as amostras A, D e J analisadas constituem fontes de AA, enquanto que as demais amostras são classificadas como ricas em AA.

Dessa forma, houve não conformidade nos rótulos de cinco amostras, os quais informavam que os produtos eram fontes de vitamina C, entretanto os teores de AA encontrados nessas amostras foram abaixo de 15%, classificando-as como ricas em vitamina C.

A metodologia empregada nesse estudo para a determinação do teor de AA foi escolhida por ser o método oficial recomendado por compêndios internacional (AOAC) e nacional (Instituto Adolfo Lutz) e, além disso, por ter sido amplamente utilizada em trabalhos que realizaram a quantificação de vitamina C em amostras de PSR [10, 11, 13, 14, 17, 18].

Em relação à ATT e ao pH (ver tabela 1), verificou-se uma pequena variação entre as amostras. O teor de ácido cítrico foi mais elevado na amostra A, porém, assim como no trabalho de Souza [2], não foi observado correlação direta entre os valores de pH e ATT, provavelmente devido a presença de outros componentes contidos nos PSR que podem ter exercido efeito tamponante, justificando a pouca variação de pH em

amostras com quantidade superior de ácido cítrico. A legislação que estabelece normas com relação ao AA mostra-se falha, pois não estabelece parâmetros para ATT e pH [6].

Os resultados obtidos demonstraram que os PSR podem substituir os sucos de fruta, levando em conta que todas as amostras apresentaram um elevado teor de AA, são de baixo custo, de fácil de preparo e armazenamento. Todavia, algumas amostras não estavam em conformidade com a legislação, apresentando teor de AA acima de 20% em relação ao declarado no rótulo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul pela disponibilização dos equipamentos utilizados nesse trabalho.

CONFLITO DE INTERESSES

Os autores declaram que não há conflito de interesses.

REFERÊNCIAS

1. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Portaria nº 544, de 16 de Novembro de 1998. Aprova os regulamentos Técnicos para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade, para refresco, refrigerante, preparado ou concentrado líquido para refresco ou refrigerante, preparado sólido para refresco, xarope e chá pronto para o consumo. Diário Oficial da União (17 de setembro de 1998).
2. A.P. Souza, "Comportamento higroscópico, avaliação física, físico-química e mineral do preparado sólido para refresco nos sabores manga, laranja, maracujá e abacaxi" [dissertação], Fortaleza, Universidade Federal do Ceará (2007).
3. Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas não Alcoólicas (ABIR), Refrescos em pó, URL: <http://abir.org.br/o-setor/dados/refrescos-em-po/>. Acessado em setembro 2017.
4. P.T. Silva, E. Fialho, M.L.M. Lopes, V.L.V. Mesquita, Sucos de laranja industrializados e preparados sólidos para refresco: estabilidade química e físico-química, *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*, **25**, 597 (2005).

5. C.F.F. Moreira, P.M. Pedrote, L.S. Gomes, T.H.P. Silva, M.L.M. Lopes, V.L. Valente-Mesquita. Preparados sólidos para refresco sabor tangerina: análise do teor de ácido ascórbico e da adequação da rotulagem nutricional, *Congresso Nacional da SBAN dos Genes à Coletividade*, **10**, 146 (2009).
6. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC nº 360, de 23 de Dezembro de 2003. Aprova Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Diário Oficial da União (26 de dezembro de 2003).
7. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, “Farmacopeia Brasileira”, 5 ed., Brasília, 2010, Vol. 2, p. 570.
8. P.C. Champe, R.A. Harvey, D.R. Ferrier, “Bioquímica Ilustrada”, Artmed, Porto Alegre, 2006, p. 544.
9. E.S. Lima, E.G. Silva, J.M.M. Neto, G.C. Moita, Redução de vitamina C em suco de caju (*Anacardium occidentale L.*) industrializado e cajuína, *Quim. Nova*, **30**, 1143 (2007).
10. Instituto Adolfo Lutz. “Métodos físico-químicos para análise de alimentos”. 1ed. digital, São Paulo, 2008. p. 668. URL: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf, acessado em setembro de 2017.
11. Association of Official Analytical Chemistrys. “Official methods of analysis” AOAC International, Vol. 2, 1997.
12. B.A. José, J.M. Souza, F.C. Lavinias, Avaliação do teor de ácido ascórbico e dos parâmetros físico-químicos de amostras de preparados sólidos para refresco, sabor limão, *Revista Acadêmica Saúde & Ambiente*, **4** (2009). URL: <http://publicacoes.unigranrio.edu.br/index.php/sare/article/view/587>.
13. R.A.N. Cruz, L.P. Lobato, J. S. Santos, Ácido ascórbico em preparados sólidos para refresco sabores limão e laranja, *Scientia Plena*, **9**, 1 (2013).
14. M.T. Benassi, A.J. Antunes, A comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables, *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **31**, 507 (1988).
15. A.C. Moffat, M.D. Osselton, B. Widdop, “Clarke’s Analysis of Drugs and Poisons: in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material”, 4 ed., Pharmaceutical Press, London, 2011.

16. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC n° 45, de 3 de novembro de 2010. Regulamento técnico sobre aditivos alimentares autorizados segundo as Boas Práticas de Fabricação. Diário Oficial da União (2010).
17. C.F.F. Moreira, M.L.M. Lopes, V.L. Valente-Mesquita, Impacto da estocagem sobre atividade antioxidante e teor de ácido ascórbico em sucos e refrescos de tangerina, *Rev. Nutr., Campinas*, **25**, 743 (2012).
18. D. Granato, F.V.B.W. Piekarski, M.L. Masson, Assessing the ascorbic acid contents in beverages and powdered juices: comparison between the experimental data and the values displayed on the product label, *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **71**, 331 (2012).
19. Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria da Vigilância Sanitária, Portaria n° 31, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de alimentos adicionados de nutrientes essenciais. Diário Oficial da União (13 de janeiro de 1998).

COMO CITAR ESTE ARTIGO

M.F. Rosa, A.M. Rosa, R.A. Sversut, M.S. Amaral, N.M. Kassab, Avaliação do teor de vitamina C de preparados sólidos para refresco comercializados em Campo Grande-MS, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **47**(3), 339-349 (2018).