

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

ALLAN SILVA ARAUJO

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE VITAMINA C EM
SUCOS DE LARANJA *IN NATURA***

BAURU
2014

ALLAN SILVA ARAUJO

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DA VITAMINA C EM
SUCOS DE LARANJA *IN NATURA***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química sob orientação da Prof. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

BAURU
2014

Araújo, Allan Silva.

A663a

Análise da degradação de vitamina C em sucos de laranja in natura / Allan Silva Araújo -- 2014.
32f.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Vitamina C. 2. Ácido Ascórbico. 3. Suco de Laranja. 4. Titulação. 5. Embalagem. I. Coutinho, Ana Paula Cerino. II. Título.

ALLAN SILVA ARAUJO

**ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DA VITAMINA C EM SUCOS DE
LARANJA *IN NATURA***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química sob orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho
Universidade Sagrado Coração

Profa. Dra. Marcia Aparecida Zeferino Garcia
Faculdades Integradas de Bauru

Profa. Dra. Bárbara de Oliveira Tessarolli
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 25 de junho de 2014.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo acontecesse ao longo de minha vida não somente em minha carreira universitária.

A Universidade Sagrado Coração, seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de fazer o curso.

A minha orientadora Ana Paula, pelo suporte, orientação, correções e incentivos.

Aos familiares e amigos pelo incentivo e compreensão.

Aos meus pais Antônio e Cléa, pelo amor, incentivo e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao amigo Adriano por todos os conselhos, correções e orientações.

A minha namorada Luana, por estar sempre presente em todos os momentos nesse período.

RESUMO

Vitamina C é a designação geral do ácido ascórbico, um componente essencial para a vida que o corpo humano não consegue sintetizar e por isso a sua ausência deve ser compensada com alimentos ricos dessa vitamina. As frutas são importantes fontes deste nutriente e uma das principais matérias primas da indústria de bebidas não alcoólicas. Nesta categoria, a laranja tem grande destaque, pois o seu suco é rico em muitos nutrientes, incluindo a vitamina C. O objetivo deste trabalho foi analisar a degradação da concentração de vitamina C em sucos de laranja *in natura* em diferentes tipos de embalagem por um período de 8 dias, para isso utilizou-se a titulação com o 2,6-diclorofenolindofenol. Após o período de análise observou-se que a garrafa de vidro âmbar foi a embalagem mais eficiente perdendo 72,10% do total inicial enquanto que as garrafas de plástico e vidro transparente perderam 76,41% e 87,51% do total inicial respectivamente. Constatou-se que ao decorrer do tempo da análise a concentração de ácido ascórbico decai grandemente, sendo ideal que o suco *in natura* seja consumido logo após a preparação.

Palavras Chave: Vitamina C. Ácido Ascórbico. Suco de Laranja. Titulação. Embalagem.

ABSTRACT

Vitamin C it's a general designation of the ascorbic acid, an essential compound to life that the human body can't synthesize so its absence should be compensated with food rich in this vitamin. Fruits are an important source of that nutrient and so is a major raw material of the non-alcoholics beverages industry. In this category, orange have great spotlight, its juice is rich in many nutrients, including the vitamin C. The objective of this work was to analyze the degradation of the vitamin C concentration in natural orange juice in different types of packaging in a 8-day period, for this we used the titration with 2,6-dichlorophenolindophenol. After the analysis period it was observed that the amber glass bottle was the most efficient packing losing 72,10% of the initial total while the clear glass bottle and the plastic bottle lost 76,41% and 87,51 of the initial total respectively. It was found that the time course of the analysis the ascorbic acid concentration decays greatly, ideal being that the juice is consumed immediately after preparation.

Key Words: Vitamin C. Ascorbic Acid. Orange Juice. Titration. Packaging.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	7
2 OBJETIVOS.....	9
2.1 OBEJTIVO GERAL.....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	10
3.1 LARANJA.....	10
3.1.1 HISTÓRICO.....	10
3.1.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL.....	13
3.1.3 PRODUTOS E SUBPRODUTOS	14
3.1.4 SUCO DE LARANJA.....	15
3.1.4.1 PROCESSAMENTO.....	16
3.1.4.2 EMBALGENS.....	19
3.2 VITAMINA C.....	19
3.2.1 ESTRUTURA QUÍMICA E PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS	19
3.2.3 DEFICIÊNCIA DE VITAMINA C	23
3.3 DETERMINAÇÃO DA VITAMINA C	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 MATÉRIA PRIMA.....	27
4.2 METODOLOGIA.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
6 CONCLUSÃO	32
7 BIBLIOGRAFIA.....	33

1 INTRODUÇÃO

As bebidas não alcoólicas têm largo consumo no mundo inteiro. Esses valores são ainda mais expressivos quando se refere a bebidas obtidas de frutas, pelo fato das mesmas serem constituídas por fontes fundamentais de vitaminas e minerais para a dieta humana, além de seus sabores atrativos (SCHERER, 2008).

Neste aspecto a citricultura se destaca como o ramo mais importante na produção de sucos, já que as frutas cítricas são os produtos mais utilizados para este fim.

O Brasil obteve na safra de 2011/2012 uma produção de 19,059 milhões de toneladas métricas de laranja, o que equivale a 25% da safra mundial. A laranja representa 43,72% da produção brasileira de frutas, e o maior produtor é o estado de São Paulo, responsável por 42,68% da produção do país (IFNP, 2013).

O ministério da agricultura estima que em 2011, 97% do suco produzido no país foi exportado, porém o mercado interno ainda consumiu o equivalente a 48 mil toneladas deste produto, quantidade relacionada ao aumento da procura por produtos naturais. Além disso observou-se nos últimos anos um aumento impulsionado pelas contínuas descobertas sobre o benefício de consumo diário de vitamina C (IFNP, 2013).

O suco de laranja é um produto formado por uma mistura aquosa composto por vários componentes orgânicos voláteis e instáveis, além de açúcares, ácidos, sais minerais, vitaminas e pigmentos. Em 100 g do suco *in natura* encontram-se 88,30 g de água; 45 Kcal; 0,70 g de proteínas; 10,40 g de carboidratos; 11 mg de Cálcio; 11 mg de Magnésio; 17 mg de Fósforo; 200 mg de Potássio; 50 mg de vitamina C; 33 mcg de β -caroteno; 169 mcg de β -criptoxantina (VANDRESEN, 2007).

A vitamina C é o nome genérico do ácido ascórbico, uma vitamina hidrossolúvel sintetizada pela maioria das plantas e animais, com exceção dos primatas, dos humanos e de alguns roedores e pássaros. Para estes sua ausência deve ser compensada através do consumo na dieta.

O termo vitamina C descreve genericamente todos os compostos que apresenta a atividade biológica do ácido ascórbico, nome trivial do L-treo-2-hexanona-1,4-lactona. É facilmente degradada, principalmente nos sucos de frutas,

devido ao tipo de processamento, condições de estocagem, tipo de embalagem, oxigênio, luz, catalisadores metálicos, enzimas e pH. Alguns autores também relatam a influência da concentração de sais e de açúcar, concentração inicial de ácido ascórbico e carga microbiana (TEIXEIRA, 2006).

Desde a década de 90 observou-se um aumento no consumo de sucos de frutas industrializados. Esses sucos são vistos como uma alternativa saudável em relação aos refrigerantes, pois são comumente relacionados à melhoria do estado clínico de pacientes com gripe ou resfriados. Além disso, a vitamina C possui uma alta capacidade antioxidante, ou seja, a possibilidade de diminuir os danos causados pelos radicais livres do oxigênio presentes no organismo. (VANDRESEN, 2007)

A ausência de vitamina C na dieta básica pode acarretar em uma doença grave chamada escorbuto, relacionada à destruição de juntas e ligamentos. Se não for tratado o escorbuto pode levar a morte (PENTEADO, 2003).

Tendo em vista esta importância os sucos industrializados devem receber adição da vitamina C de forma artificial. O Ministério da Agricultura regulamenta a quantidade mínima necessária. Por isso é de suma importância à quantificação do teor de vitamina C presente nesses produtos. (LIMA, 2000).

2 OBJETIVOS

2.1 OBEJTIVO GERAL:

Avaliar a degradação da vitamina C em suco de laranja em diferentes embalagens e tempos de estocagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Analisar o teor de vitamina C em amostra de suco de laranja *in natura* acondicionadas em diferentes embalagens;

Verificar a influência do tempo de estocagem na degradação da vitamina C.

3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

3.1 LARANJA

3.1.1 HISTÓRICO

Como todas as plantas cítricas, a laranja é originária da Ásia, apesar de não haver consenso sobre o local exato.

A idéia popular é de que as primeiras laranjeiras vieram da China. A partir da Ásia ela foi levada para o norte da África e de lá para a Europa. Na América os frutos chegaram junto com os descobrimentos, por volta de 1500. Desde então a laranja se espalhou pelo mundo, sofrendo mutações e dando origem a novas variedades (HISTÓRIA..., 2012).

A laranjeira (*Citrus sinensis*) é uma árvore de porte médio podendo atingir até 8 metros de altura. O tronco possui casca castanho-acinzentada, a copa é densa e de formato arredondado. As folhas possuem textura firme e bordas arredondadas e exalam aroma característico quando maceradas. As flores são pequenas e de coloração branca. O fruto possui formato e coloração variável de acordo com a variedade, freqüentemente com casca de cor amarela, envolvendo polpa aquosa de coloração que pode variar de amarelo-claro a vermelha. O período de frutificação concentra-se de abril a setembro (VANDRESEN, 2007).

A Tabela 1 mostra o volume da produção de frutas no Brasil e a área destinada para o plantio de várias frutas.

Tabela 1. Principais culturas de frutas produzidas e a área de plantio das mesmas.

Fruta	Área (ha)	%	2012 Volume (t)	%
Laranja	818.685	36,64	19.059.890	43,71
Banana	505.665	22,63	6.861.719	15,73
Abacaxi	62.868	2,81	3.187.463	7,31
Melancia	98.501	4,41	2.198.624	5,04
Coco-da-baía	271.633	12,16	1.912.319	4,38
Mamão	35.881	1,61	1.854.343	4,25
Uva	84.339	3,77	1.455.056	3,33
Maçã	38.077	1,70	1.338.270	3,07
Manga	76.391	3,42	1.249.521	2,86
Limão	47.528	2,13	1.126.736	2,58
Tangerina	53.303	2,39	1.004.727	2,30
Maracujá	61.842	2,77	923.035	2,11
Melão	19.701	0,88	499.330	1,14
Goiaba	15.956	0,71	342.528	0,78
Pêssego	20.148	0,90	222.180	0,51
Abacate	10.768	0,48	160.376	0,36
Caqui	8.350	0,37	154.625	0,35
Figo	3.041	0,14	26.233	0,06
Pera	1.750	0,08	20.532	0,04
Marmelo	160	0,01	780	0,002
Total	2.234.587	100	43.598.287	100

Fonte: Anuário Brasileiro de Fruticultura 2013

De acordo com a Tabela 1 observa-se que para a laranja é destinado mais de 36% de toda a área de cultivo do país. A fruta é responsável por 43% de todo o volume de frutas produzidas no país.

Na Tabela 2 é demonstrada a parcela de cada estado brasileiro na produção de frutas.

Tabela 2. Produção de frutas por estados.

Estado	2011	%
São Paulo	19.186.649	42,68
Bahia	5.401.625	12,02
Rio Grande do Sul	2.778.620	6,18
Minas Gerais	2.690.450	5,98
Pará	1.656.800	3,69
Paraná	1.567.826	3,49
Santa Catarina	1.529.837	3,40
Pernambuco	1.392.855	3,10
Ceará	1.374.645	3,06
Sergipe	1.270.095	2,83
Espírito Santo	1.176.776	2,62
Rio Grande do Norte	861.191	1,92
Paraíba	854.672	1,90
Goiás	759.792	1,69
Rio de Janeiro	673.832	1,50
Amazonas	385.202	0,86
Maranhão	219.196	0,49
Mato Grosso	216.991	0,48
Tocantins	209.275	0,47
Alagoas	186.064	0,41
Piauí	155.300	0,35
Acre	114.024	0,25
Rondônia	93.682	0,21
Mato Grosso do Sul	69.896	0,16
Roraima	59.520	0,13
Amapá	35.017	0,08
Distrito Federal	34.345	0,08
Total	44.954.176	100,00

Fonte: Anuário Brasileiro de Fruticultura 2013

Devido aos altos índices de tecnologia empregados no seu setor agropecuário e o clima temperado, o estado de São Paulo é responsável por quase a metade de toda a produção nacional, com 42%. O estado da Bahia aparece em segundo lugar com 12%.

3.1.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Na análise da composição centesimal descreve-se os principais componentes bioquímicos formadores da laranja. Essa descrição detalha os nutrientes alimentares da fruta.

A Tabela 3 mostra a composição do suco de laranja cru.

Tabela 3 Composição química do suco de laranja.

Composição química	Valor por 100g
Água	88,3 g
Calorias	45 Kcal
Proteínas	0,70 g
Carboidratos, por diferença.	10,40 g
Fibra total dietética	0,20 g
Cálcio	11 mg
Magnésio	11 mg
Fósforo	17 mg
Potássio	200 mg
Vitamina C (ácido ascórbico total)	50 mg
β -caroteno	33 μ g
β -criptoxantina	169 μ g
Folato	30 μ g

Fonte: Vandresen, 2007

Observa-se a presença predominante de água no composto. Além do ácido ascórbico nota-se a presença de sais minerais, como o potássio, o fósforo, o magnésio e o cálcio, que também são essenciais ao desenvolvimento. Vale destacar também que não se trata de um alimento muito calórico.

3.1.3 PRODUTOS E SUBPRODUTOS

O consumo da laranja *in natura* é muito comum no Brasil, onde a fruta é abundante, porém na maioria dos outros países o que se consome é o suco de laranja, que pode ser fresco (espremido em casa, diretamente da fruta) ou industrializado.

Na indústria processadora, o suco também pode ser de dois tipos: suco concentrado congelado, cuja água é retirada do suco natural; ou não concentrado, suco pasteurizado sem a retirada de água.

Além do suco, existem alguns componentes da laranja que podem ser aproveitados pela indústria como subprodutos e, estes também podem ser exportados.

Os principais produtos e subprodutos do processamento industrial de suco são (PRODUTOS..., 2012):

- *Comminuted Citrus Base*: Produto resultante da moagem da fruta inteira ou de um pouco de suco concentrado misturado à casca moída, utilizado como ingrediente para bebidas à base de frutas.
- Polpa: São os gomos de suco rompidos e paredes internas do fruto que sobram após o processo de extração do suco. Pode ser adicionada ao suco.
- Suco extraído da polpa: Suco obtido após a lavagem da polpa, contendo sólidos provenientes da fruta. Pode ser usado em bebidas à base de frutas ou como fonte de açúcares.
- Óleo da casca de laranja (*Cold-Pressed Oil*): Óleo extraído da casca de laranja, utilizado na produção de compostos para bebidas, cosméticos e produtos químicos.
- Essência: Composta pelos componentes resultantes do processo de evaporação, separados em uma fase aquosa e uma oleosa. Ambas as fases são matérias primas para as indústrias de bebidas e alimentos e podem ser adicionadas ao suco.
- D-Limoneno ou Terpeno Cítrico: O principal componente do óleo da casca da laranja. É utilizado nas indústrias de plásticos como matéria-prima para a fabricação de resinas sintéticas e adesivos.

- Farelo de Polpa Cítrica: Produto resultante do processamento do suco, formado a partir dos resíduos úmidos do fruto, que passam por processo de secagem e formam uma forragem concentrada transformada em Pellets, os quais servem de alimentação fibrosa de ovelhas e gado.

3.1.4 SUCO DE LARANJA

O Brasil lidera a lista dos produtores e exportadores mundiais do suco de laranja, 60% do suco consumido no mundo são produzidos com a fruta brasileira. (VENTURINI FILHO, 2010).

A primeira fábrica de processamento de suco concentrado e congelado de laranja foi implantada na década de 50 na cidade de Araraquara no interior do estado de São Paulo. Em decorrência de grandes geadas nos Estados Unidos na década de 60, houve um grande impulso para o desenvolvimento do polo citrícola brasileiro. (VENTURINI FILHO, 2010).

A maior parte do consumo do mercado interno é do suco *in natura*. O consumo *per capita* no país é de 20 litros, dos quais apenas 1 litro é de sucos industrializados. Nos Estados Unidos o consumo médio *per capita* é de aproximadamente 21 litros e, na Europa, 11 litros (VENTURINI FILHO, 2010).

Na década de 90 verificou-se no país um aumento no consumo dos sucos prontos para consumo e néctares. Os menores preços, a praticidade no consumo, a familiaridade do consumidor brasileiro com o suco da fruta *in natura* são os principais responsáveis por essa situação. Em 2011 a produção de sucos e néctares aumentou 15%, as bebidas em pó cresceram 0,6% e os sucos concentrados tiveram queda de 5%. A laranja lidera a produção com 66,4% do total de sucos produzidos; na categoria néctares, o de pêssego lidera com 16,1%, no segmento de xaropes e sucos concentrados a laranja se destaca mais uma vez com 21,5% do total produzido e na categoria de sucos em pó a laranja encabeça a lista novamente com 21,5% do total produzido. (POLL, 2013).

Para o setor agroindustrial, a laranja atende cerca de 50% da demanda e 75% das transações mundiais representando mais de US\$ 1 bilhão em divisas para o

Brasil, no centro de uma cadeia produtiva que gera PIB equivalente a US\$ 5 bilhões. (VENTURINI FILHO, 2010).

No cenário mundial o principal concorrente à produção brasileira são os Estados Unidos, onde a região da Flórida também é um grande polo produtor.

A Tabela 4 mostra os principais produtores de laranja e suco de laranja congelado e concentrado.

Tabela 4. Principais produtores de laranja e suco de laranja concentrado e congelado (SLCC)

Países	Produção mundial de laranja		Produção mundial de SLCC (65 °Brix)	
	Toneladas	%	Toneladas	%
Brasil	15.953.000	34	1.106.000	47
EUA	11.980.000	25	1.064.000	44
México	3.100.000	7	44.000	2
Espanha	2.828.000	6	45.500	2
Outros	13.156.000	28	116.529	5
Total	47.017.000	100	2.376.131	100

Fonte: Venturini Filho 2010

Somente o Brasil e os EUA produzem 91% de todo suco de laranja consumido mundialmente. O Brasil supera os americanos tanto na produção da fruta como na produção do suco.

Brix é uma escala numérica que mede a quantidade de sólidos solúveis (açúcar ou sacarose) em frutas e sucos de fruta. Basicamente pode ser considerado o grau de doçura de uma fruta ou suco.

3.1.4.1 PROCESSAMENTO

O principal método de processamento observado no país é a extração do suco da fruta fresca. Diversos tipos de extratores podem ser encontrados com facilidade em estabelecimentos comerciais. A predominância deste tipo de processamento é devido a grande disponibilidade do fruto no mercado. (VENTURINI FILHO, 2010).

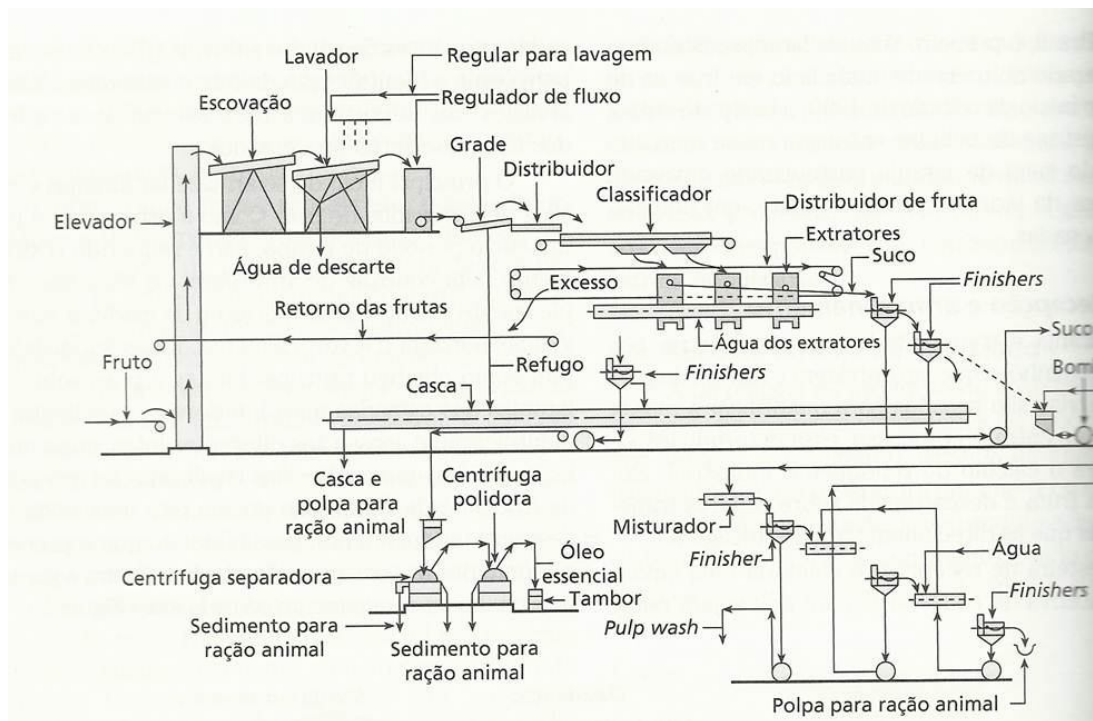
A comercialização do suco *in natura* refrigerado é permitida pela legislação desde que sejam respeitados os parâmetros de armazenamento e refrigeração entre 4 e 8°C e o curto período de vida de prateleira, 15 dias, do mesmo. Caso contrário ele perde qualidade devido ao desenvolvimento biológico e alterações sensoriais decorrentes de reações de oxidação. As embalagens mais utilizadas são as garrafas de polietileno. (VENTURINI FILHO, 2010).

O suco de laranja pasteurizado baseia-se na inativação enzimática através do aquecimento seguido pelo imediato resfriamento até a temperatura de armazenamento. A temperatura de armazenamento é geralmente de 4 °C e as principais embalagens são as cartonadas e as garrafas plásticas. A vida de prateleira deste suco é de 19 dias. (VENTURINI FILHO, 2010).

O suco de laranja concentrado é o utilizado para exportação, já que o processo de concentração diminui os custos de transporte, 98% do suco concentrado e congelado é destinado a exportação. O processo é praticamente idêntico ao processo de pasteurização, depois de finalizado esse processo o suco é encaminhado para evaporadores que funcionam à vácuo e à baixas temperaturas evaporando a água presente. Neste processo o suco que apresenta, aproximadamente, 11 °Brix passa a 65-66 °Brix. Após ser homogeneizado e resfriado ele é encaminhado para armazenamento em grandes tanques a temperaturas de -12 a -15 °C para o posterior transporte. No mercado interno esse suco é comercializado em embalagens metálicas, e para o consumo ele deverá ser diluído (VENTURINI FILHO, 2010).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática do processamento industrial de extração de suco de laranja.

Figura 1: Representação esquemática do processamento de extração de suco de laranja.



Fonte: PENTEADO, 2003

O Fluxograma demonstra as destinações finais dos sub-produtos da laranja no processo de produção.

O néctar e a bebida de laranja são usados para designar o produto resultante da mistura de suco concentrado com água, xarope de açúcar e ácidos cítricos. Embora se assemelhem sensorialmente ao suco de fruta, não podem ser tratadas como tal. Devido às menores quantidades de suco de laranja no néctar, a indústria promove o enriquecimento dessas bebidas com vitamina C, essências aromáticas, ácido cítrico, pectinas e corantes, tentando se aproximar das características originais do suco (VENTURINI FILHO, 2010).

3.1.4.2 EMBALAGENS

A embalagem deve promover ambiente adequado ao armazenamento e manuseio podendo prolongar a vida de prateleira, e conseqüentemente influenciando na qualidade do suco de fruta.

As embalagens devem proteger o produto do oxigênio, da luz e da umidade, pois estes fatores podem alterar as características sensoriais e causar a perda de vitaminas e nutrientes. (TEIXEIRA, 2006).

O oxigênio pode estar presente dissolvido no produto, no espaço livre da embalagem ou pode permear no material da mesma. Sua presença pode causar o escurecimento não enzimático e a oxidação que degrada a vitamina C. As embalagens plásticas de polietileno possuem certa permeabilidade inerente deste material e por isso podem sofrer com oxidação. (TEIXEIRA, 2006).

A passagem de luz está relacionada a degradação da vitamina C. Embalagens que não permitem essa passagem tendem a reter mais o ácido ascórbico desde que estejam em temperaturas de refrigeração. As embalagens de vidro transparente e vidro âmbar não são permeáveis, porém a de vidro transparente não é eficiente para barrar a luz. (TEIXEIRA, 2006).

Para garantir à vida de prateleira do suco, a embalagem deve estar de acordo com a legislação vigente, bem como estar adequada ao ambiente de armazenamento. Também deve ser livre de micro-organismos deteriorantes e evitar a passagem de odores que possam alterar as características do suco. A temperatura de estocagem, importante fator na estabilidade e qualidade do suco, é geralmente utilizada entre 0 e 15° C (VENTURINI FILHO, 2010).

3.2 VITAMINA C

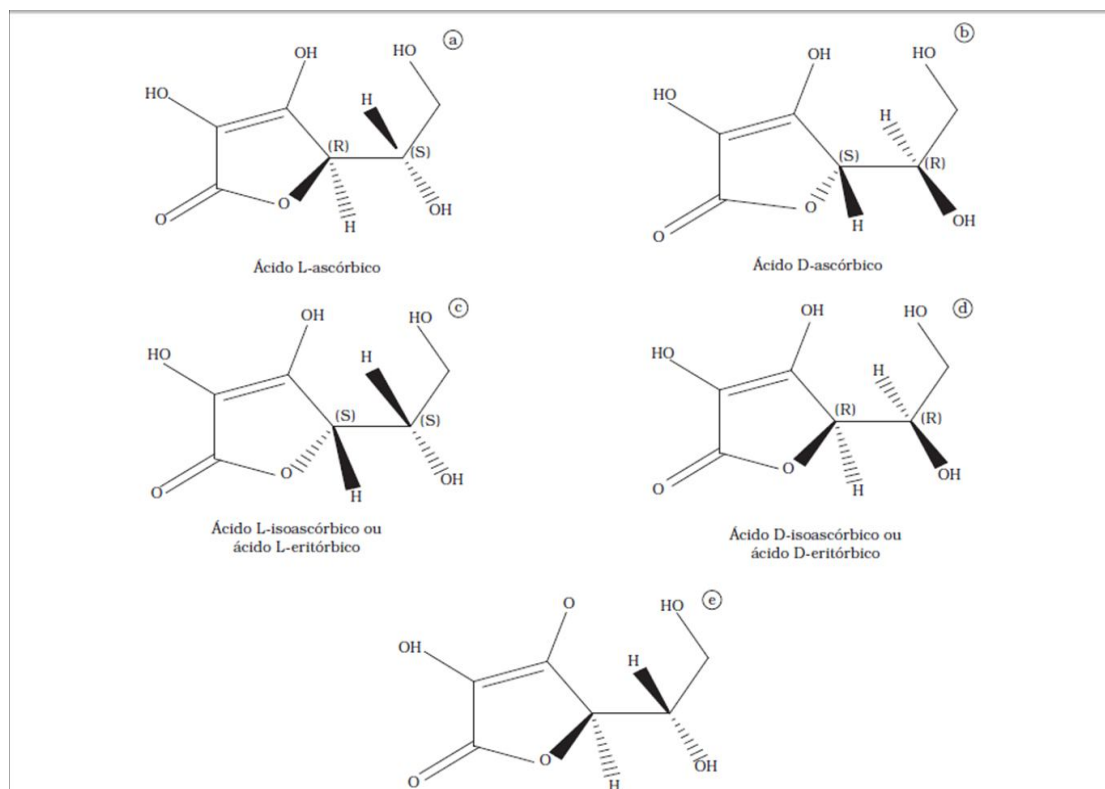
3.2.1 ESTRUTURA QUÍMICA E PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

Existem dois pares enantiômeros do ácido ascórbico: o ácido L-ascórbico (Figura 2a), o ácido D-ascórbico (Figura 2b), o ácido L-isoascórbico (figura 2c) e o ácido D-isoascórbico (figura 2d), sendo que o D-ascórbico apresenta apenas 5% de atividade vitamínica e os dois últimos não apresentam atividade de vitamina C e não

são encontrados naturalmente. Quem determina esses pares é o anel γ lactona que possui dois centros quirais. A oxidação reversível devido a perda de um hidrogênio leva a formação do radical ascorbato (Figura 2e). (ROSA, 2007).

A figura 2 mostra os isômeros do ácido ascórbico e o radical livre ascorbato.

Figura 2: Isômeros do ácido ascórbico e radical ascorbato.

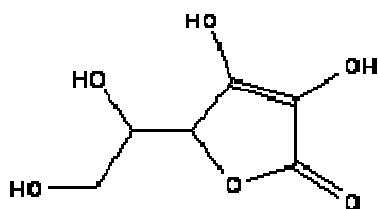


Fonte: ROSA, 2007

O ácido L-ascórbico é um sólido cristalino branco de fórmula $C_6H_8O_6$ massa molar 176 g/mol, ponto de fusão $192^{\circ}C$, é solúvel em água (33% m/v a $35^{\circ}C$), mas pouco solúvel em etanol (2%), acetonitrila (0,05%) e ácido acético (0,2%) (PENTEADO, 2003).

A Figura 3 ilustra a estrutura química do ácido ascórbico.

Figura 3: Estrutura química do ácido ascórbico.

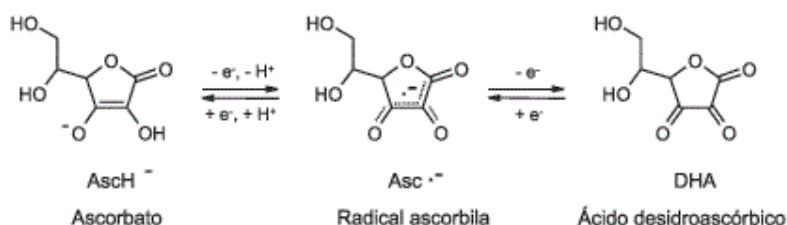


Fonte: NIST Webbook (disponível em webbook.nist.gov)

O ácido ascórbico ocorre naturalmente em alimentos em sua forma reduzida. O ácido dehidroascórbico é o produto inicial de sua oxidação, porém ambos possuem atividades vitamínicas.

A figura 4 mostra a oxidação do ácido ascórbico.

Figura 4: oxidação do ácido ascórbico.



Fonte: CERQUEIRA, 2007

A vitamina C apresenta atividade ácida apesar da ausência de grupos carboxila é um forte agente redutor e possui um anel 1,4-lactona estável. (PENTEADO, 2003).

A vitamina C é uma molécula ácida com forte atividade redutora, derivada de açúcares (hexoses) e é um componente essencial da maioria dos tecidos. É facilmente absorvida no intestino humano e por difusão é levada para o sangue, é armazenada em tecidos, como o fígado e o baço. Quantidades ingeridas em excesso são excretadas pela urina na forma de ácido oxálico, treônico e dehidroascórbico.

Estudos mostram que em doses baixas (< 30 mg/dia), a vitamina C é completamente absorvida, já em relação a dieta usual (30 a 180 mg/dia) é absorvida cerca de 70 a 90% (PENTEADO, 2003).

3.2.2 FONTES E FUNÇÕES DA VITAMINA C

O ácido ascórbico é encontrado principalmente nas frutas cítricas e folhas cruas de vegetais, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5. Teores de vitamina C em alguns alimentos.

Alimentos	Vitamina C mg/100g
Couve-flor	73,00
Brócolis	115,00
Alface	35,00
Couve	105,00
Repolho Roxo	50,00
Espinafre	52,00
Repolho Verde	45,18
Páprica	138,00
Tomate	24,54
Ervilha	25,00
Morango	64,00
Framboesa	25,00
Acerola	1700,00
Laranja	49,35
Abacate	13,00
Goiaba	273,00
Kiwi	71,00

Fonte: PENTEADO, 2003

Destacam-se as frutas cítricas com grande quantidade de vitamina C em sua composição, porém também é possível observar uma grande quantidade em alguns legumes como a couve e temperos como a páprica.

A vitamina C atua como um excelente antioxidante sobre os radicais livres. Nesse sentido, ela participa do sistema de proteção antioxidante e dentre suas muitas funções está a de reciclar a vitamina E.

Os antioxidantes, em termos gerais, podem ser definidos como uma família heterogênea de moléculas naturais que, presentes em baixas concentrações, podem prevenir ou reduzir a extensão do dano oxidativo. Também são necessários para a produção e manutenção do colágeno, participando na hidroxilação da prolina formando o aminoácido hidroxiprolina.

A vitamina C é essencial para a formação da substância coloidal que serve como cimento moldável para ligar as células do tecido colagenoso. Visto ao microscópio este tecido apresenta-se como uma geléia clara com listras escuras que unificam as células, em uma amostra com deficiência de ácido ascórbico estas listras não são observadas e as células apresentam-se dispersas sem a propriedade de unificação. (PAULING, 1970).

Além disso, a vitamina C aumenta o poder bactericida do sangue. As infecções causadas por bactérias são combatidas por células brancas, os fagócitos. Pesquisas demonstram que os fagócitos mais eficientes possuíam grande quantidade de ácido ascórbico em sua constituição. (SANTOS, 2014)

A vitamina C também auxilia na produção do interferon, uma proteína responsável por fortalecer as células infeccionadas por vírus e impedir a replicação viral combatendo assim a infecção (PAULING, 1970).

3.2.3 DEFICIÊNCIA DE VITAMINA C

O escorbuto é uma doença causada pela falta de vitamina C no organismo, se caracteriza inicialmente por falta de energia e cansaço rápido ao fazer esforço, posteriormente o quadro evolui para palidez na pele e dores musculares, o paciente fica mentalmente deprimido. Em seguida, a gengiva apresenta úlceras, os dentes caem e a respiração é fétida. Hemorragias de grande volume invadem músculos e outros tecidos e, em estágios mais avançados estes sintomas se acentuam por profunda exaustão, diarreias e perturbações pulmonares e renais, levando o paciente à morte. (PAULING, 1970)

Em 1911 se reconheceu que sua causa é uma deficiência dietética do ácido ascórbico, já que este é um constituinte importante do tecido colagenoso como visto anteriormente. (PAULING, 1970)

Comumente observada em viajantes marítimos essa doença devastou grandes tripulações que passavam meses no mar com uma dieta a base de biscoito, carne bovina salgada e carne suína salgada, alimentos muito pobres em vitamina C. Dentre os muitos exemplos destaca-se o ocorrido em 1577 quando foi encontrado a mercê das ondas, no mar de Sargaço, um galeão espanhol com todos os 160 tripulantes mortos por escorbuto. Atingia também soldados em campanha de guerra e populações sofrendo de escassez alimentar (PAULING, 1970).

Além disso, o déficit de vitamina C prejudica a cicatrização de feridas mais profundas que dependem do colágeno para maior eficácia.

Atualmente a falta de vitamina C atinge indivíduos subnutridos, alcoólatras, pessoas idosas que recebem dietas restritivas e lactentes alimentados exclusivamente com leite bovino (PENTEADO, 2003).

Na Tabela 6 estão representadas as doses recomendadas de vitamina C para os indivíduos em diferentes faixas etárias (PENTEADO, 2003).

Tabela 6. Dose de Vitamina C recomendada por faixa etária.

Faixa Etária	Vitamina C (mg/dia)
Crianças	
0-6 meses	40
7-12 meses	50
1-3 anos	15
4-8 anos	25
Homens	
9-13 anos	45
14-18 anos	75
19-30 anos	90
31-50 anos	90
51-70 anos	90
>70 anos	90
Mulheres	
9-13 anos	45
14-18 anos	65
19-30 anos	75
31-50 anos	75
51-70 anos	75
>70 anos	75
Gestação	
≤ 18 anos	80
19-30 anos	85
31-50 anos	85
Lactação	
≤ 18 anos	115
19-30 anos	120
31-50 anos	120

Fonte: PENTEADO, 2003

A faixa onde a necessidade de reposição se faz maior é na lactação. Neste período é importante uma dieta balanceada com sais minerais e vitaminas pra evitar problemas de desnutrição.

3.3 DETERMINAÇÃO DA VITAMINA C

A determinação do ácido ascórbico em alimentos é bastante complexa em função dos baixos níveis em que este pode ser encontrado, além da presença de substâncias interferentes da matriz estudada que podem, inclusive, contribuir para a sua degradação. Desta forma, métodos empregados para misturas multivitamínicas ou alimentos enriquecidos são de difícil aplicação para dosar somente a vitamina C presente naturalmente nos alimentos. Então é necessário que a preparação da amostra seja sempre muito cuidadosa para evitar interferentes. (ROSA, 2007).

Um método de grande utilização é a CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência). Nesse método são utilizadas pequenas colunas recheadas de materiais especialmente preparados, e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade (SERON, 1992).

A utilização de uma coluna de troca iônica torna a determinação de vitamina C bastante seletiva em função da combinação de técnicas que este tipo de coluna permite, pois na verdade o mecanismo de separação nesta coluna consiste basicamente de exclusão iônica e partição por fase reversa. A força ácida do eluente pode ser ajustada para melhorar a resolução do analito ou excluir interferentes. Desta forma, ácidos orgânicos, em geral, podem ser eluídos em ordem crescente de pKa. A resolução da coluna também pode ser controlada usando-se temperatura (máximo de 65 °C), o que não é recomendado para o ácido ascórbico. Diminuindo-se a polaridade da fase móvel pela adição de uma substância orgânica estes compostos eluem mais rapidamente da coluna, podendo-se inclusive utilizar gradiente de fase móvel (ROSA, 2007).

Outro método muito utilizado é através da titulação com 2,6-diclorofenolindofenol. Esse método consiste na extração do ácido ascórbico das frutas com ácido meta fosfórico a 5%, este extrato é agitado com um pequeno volume de clorofórmio para remover impurezas. A seguir a fase aquosa é tamponada com um solvente orgânico (álcool isoamílico) contendo íons cúpricos e

cuproína. O complexo formado, $[\text{Cu}(\text{cuproína})_2]^+$, possui cor púrpura e é solúvel em álcool isoamílico (SERON, 1992).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA PRIMA

As laranjas utilizadas nesse trabalho foram do tipo pera e adquiridas em supermercados da cidade de Bauru/SP.

O suco foi extraído em espremedor caseiro e filtrado. Posteriormente, o suco foi colocado em 3 embalagens diferentes, vidro transparente, vidro na cor âmbar e plástico, como mostra a Figura 3. Todas com volume de 1 L.

Figura 5 Embalagens utilizadas nas análises



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 METODOLOGIA

As análises de vitamina C foram realizadas em um intervalo de 8 dias para acompanhar a evolução da degradação. Durante este período as embalagens foram mantidas em temperatura de refrigeração (4°C). Neste período analisou-se os dias 0, 1, 3, 5 e 8. As análises foram feitas em triplicatas.

A vitamina C foi determinada pelo método de *Tillmans* (LUTZ, 2013).

Para essa determinação foi preparada uma solução ácida com 15 gramas de ácido metafosfórico, 40 mL de ácido acético e 450 mL de água. Essa solução foi utilizada na padronização do procedimento. Durante o período de análise ela teve que ser mantida em temperatura de refrigeração.

Para a titulação foi preparada a solução de *Tillmans*. Essa solução foi preparada com 42 mg de bicarbonato de sódio, 50 mL de água, 50 mg de 2,6-diclorofenolindofenol que foram diluídos em um balão volumétrico de 200 mL e, depois de filtrado foi transferido em um frasco de cor âmbar para evitar reação com a luz.

Preparou-se também uma solução padrão de vitamina C utilizando-se 10 mg de solução de ácido ascórbico diluídos em 100 mL de água em um balão volumétrico.

Para padronização da solução de *Tillmans* preparou-se uma solução com 4mL da solução de vitamina C, 6 mL da solução ácida e 50 mL de água. A mesma foi titulada com a solução de *Tillmans*.

Foi preparada uma solução com solução diluída de vitamina C e a solução ácida que era titulada sempre antes das análises para padronizar a solução de *Tillmans*.

O cálculo para determinar o teor de vitamina C é mostrado na equação (1).

$$\text{Vitamina C (mg/g)} = \frac{V \times F \times 100}{A} \quad (1)$$

V = volume de solução de *Tillmans* gasto na titulação;

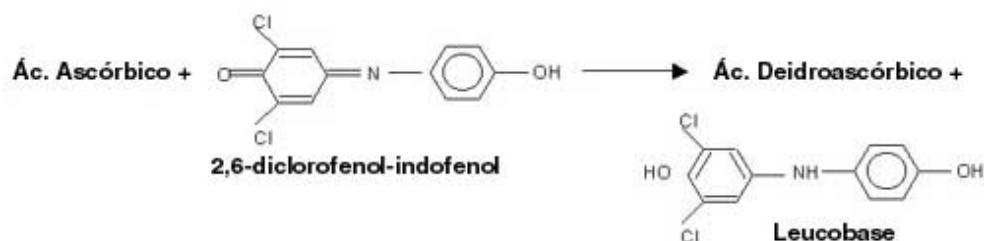
F = fator da solução de *Tillmans*;

A = volume da amostra utilizada

O 2,6-diclorofenolindofenol em meio básico é azul e rosa em meio ácido no ponto de viragem ele muda de cor com o ácido consumido.

A figura 6 mostra a reação do 2,6-diclorofenolindofenol com o ácido ascórbico.

Figura 6: Reação do 2,6-diclorofenolindofenol com o ácido ascórbico.



Fonte: ROSA, 2007

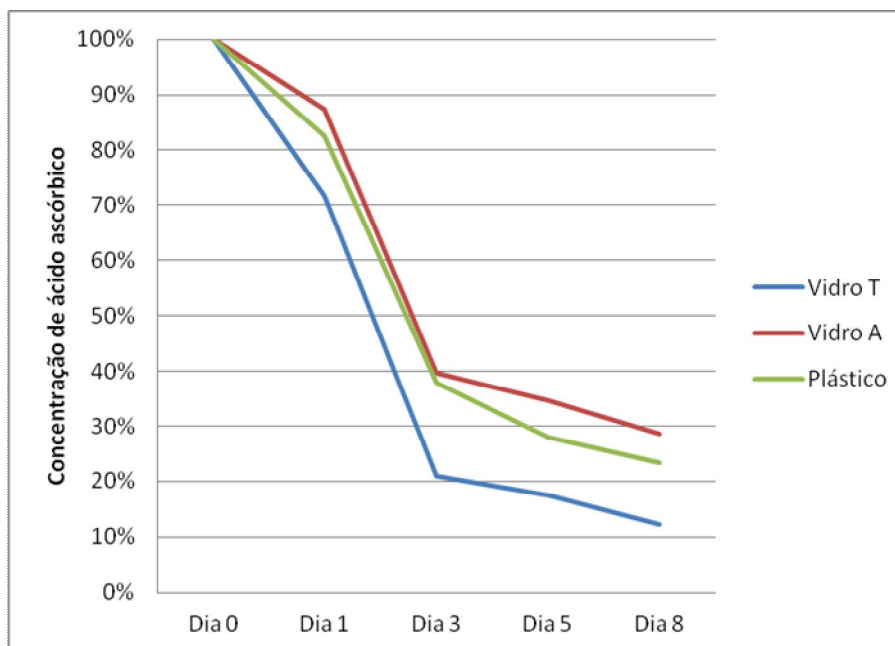
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7 mostra os valores experimentais do teor de vitamina C em sucos de laranja natural acondicionados em diferentes embalagens e períodos de armazenamento.

Tabela 7. Concentração de ácido ascórbico em sucos de laranjas acondicionados em diferentes tipos de embalagens e diferentes tempos de armazenamento.

Concentração de ácido ascórbico (mg/100ml)					
Embalagem	Dia 0	Dia 1	Dia 3	Dia 5	Dia 8
Vidro Transparente	45,2±0,8	33±2	9,6±0,2	7,95±0,06	5,6±0,2
Vidro Âmbar	46,8±0,6	40±2	18,2±0,2	15,89±0,06	13±0,2
Plástico (Polietileno)	45,5±0,3	37,9±0,6	17,4±0,6	12,8±0,2	10,74±0,08

A Figura 7 ilustra os valores experimentais de concentração de ácido ascórbico obtidos experimentalmente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As laranjas possuem um teor de vitamina C de aproximadamente 49 mg/100 ml (PENTEADO, 2003). Esses valores foram confirmados experimentalmente.

Observou-se que as concentrações diminuíram drasticamente no intervalo entre os dias 1 e 3, após este período a degradação foi menor, porém constante.

As condições de estocagem e armazenamento em diferentes temperaturas e embalagens são as principais responsáveis por essa degradação. Embalagens que permitem interação com luz e oxigênio são menos eficientes no processo de retenção do ácido ascórbico no suco de laranja *in natura*. (TEIXEIRA, 2006).

A embalagem de vidro âmbar foi a mais eficiente apresentando perda de 72,10% do total inicial, em seguida a embalagem de plástico (polietileno) que perdeu 76,41% do total inicial, a embalagem de vidro transparente foi a menos eficiente perdendo 87,51% do total inicial.

Para evitar a oxidação, as garrafas estavam constantemente fechadas, porém ainda assim houve reação com o oxigênio, pois este gás também se encontrava diluído no suco, além disso as garrafas âmbar e plástica proporcionaram uma menor

interação com a luz justificando assim a maior eficiência das mesmas nessa retenção.

Além desses fatores outro grande responsável pela queda de vitamina C foi o processo enzimático que promove a oxidação do ácido ascórbico. Nas frutas as enzimas que realizam essa oxidação não estão em contato direto com o ácido ascórbico devido à organização celular da laranja, entretanto durante a extração do suco ocorre uma desorganização da estrutura celular isso faz com que as enzimas entrem em contato com o ácido ascórbico aumentando a oxidação da vitamina C. (TEIXEIRA, 2006).

6 CONCLUSÃO

Durante todo o período de análise foi possível observar o processo de degradação da vitamina C nos diferentes tipos de embalagem.

As embalagens que proporcionaram menor interação com o oxigênio e com a luz foram mais eficientes na retenção da vitamina C, desta forma a garrafa de vidro âmbar teve o melhor desempenho entre as três durante o período analisado.

Ao final do período a concentração de vitamina C era em média 80% menor que no início do experimento, mesmo mantendo as amostras em temperatura de refrigeração, portanto o ideal para o suco *in natura* é o consumo logo após a preparação, pois com o aumento do tempo de armazenamento foi observado a degradação dos principais nutrientes.

7 BIBLIOGRAFIA

CEBION comprimidos efervescentes 1 g. Farmacêutico Responsável: Alexandre B. A. dos Santos, Rio de Janeiro, 2014. Bula de remédio.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O.; Antioxidantes dietéticos: Controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, Vol. 30, Num. 2, São Paulo. 2007.

HISTÓRIA da laranja. **ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS**, c2012. Disponível em <http://www.citrusbr.com/exportadores-citricos/setor/historia-da-laranja-150989-1.asp>. Acesso em 11 abr. 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: v. 1, Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, L. S. **Avaliação da qualidade do suco de laranja concentrado**. V 18, n. 1, Curitiba, 2000.

PAULING, L. **A vitamina C, o resfriado comum e a gripe**. Ed. Atheneu, São Paulo 1978.

PENTEADO, M. V. C. **Vitaminas**: Aspectos nutricionais, bioquímicos, clínicos e analíticos. Ed. Manole, Barueri, 2003.

POLL, H et al. **Anuário brasileiro da fruticultura**. Ed. Gazeta Santa Cruz, Santa Cruz do Sul, 2013.

PRODUTOS e subprodutos. **ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS**, c2012. Disponível em <http://www.citrusbr.com/exportadores-citricos/laranja/produtos-e-subprodutos-264651-1.asp>. Acesso em 11 abr. 2014.

ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O.; OIANO NETO, J.; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. F. **Desenvolvimento de um método de análise em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica.** Ciência Tecnologia de Alimentos. Número 27, Campinas - SP, 2007

SERON, L. H.; GÚZMAN, E. S. C.; Suco de laranja com ferro: Aspectos químicos e nutricionais (uma alternativa no combate à anemia), **Química Nova**, vol. 16 num. 1, São Carlos, 1993.

SCHERER, R.; RYBKA, A. C. P.; GODOY, H. T. Determinação simultânea dos ácidos inorgânicos tartárico, málico, ascórbico, e cítrico em polpas de acerola, açaí e caju e avaliação da estabilidade em sucos de caju. **Química Nova**, Vol. 31, Num. 05, Campinas. 2008

VANDRESEN, S. **Caracterização físico-química e comportamento reológico de sucos de cenoura e laranja e misturas.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas não alcoólicas.** Ed. Blucher, vol. 2, São Paulo, 2010.

VITAMIN C. **NIST – National Institute of Standards and Technology**, c2011. Disponível em <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=50-81-7>. Acesso em 18 abr. 2014.

TEIXEIRA, M.; MONTEIRO M. **Degradação da vitamina C em suco de fruta.** Alimentação e Nutrição. V 17, número 2, Araraquara, 2006.