

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BEBIDA MISTA DE FRUTAS CÍTRICAS EXPOSTA À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

FERNANDO DANIELI*
SIMONE STÜLP**

Neste trabalho estudou-se a degradação fotoquímica de bebida mista de frutas cítricas que contém em sua composição 10% de suco natural de limão, laranja e tangerina, ácido ascórbico e os corantes amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo. Realizou-se a avaliação da estabilidade da amostra mediante contato com a radiação ultravioleta (UV) e exposição à luz negra, simulando seu transporte e armazenamento. Verificou-se também se a estabilidade é influenciada pela cor da embalagem de politereftalato de etileno (PET) utilizada para o acondicionamento da bebida. Os experimentos de fotodegradação foram realizados por meio da incidência de radiação UV e luz negra, utilizando-se respectivamente dois compartimentos, contendo cada um deles as três amostras do referido produto. As avaliações foram realizadas por meio da técnica de espectrofotometria UV/Vis e análise eletroquímica. Os resultados indicaram que as embalagens PET de coloração verde proporcionam maior proteção à bebida contida em seu interior, quando essa foi exposta à radiação.

PALAVRAS-CHAVE: BEBIDA MISTA; PET; RADIAÇÃO UV.

* Químico Industrial, Pós-Graduado em Tecnologia de Alimentos, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, Brasil (e-mail: fdanieli@universo.univates.br).

** Química Industrial, Doutora em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, Brasil (e-mail: stulp@univates.br).

1 INTRODUÇÃO

O mercado do setor de bebidas está em constante ascensão, observando-se incremento no consumo de bebidas não alcoólicas. Esse aumento deve-se à busca por alimentos saudáveis e funcionais, tendo em vista questões de bem-estar social (BERTO, 2003, CARVALHO *et al.*, 2005).

Bebida mista, segundo a Portaria n. 544 de 16 de novembro de 1998 do Ministério da Agricultura, é aquela não gaseificada, não fermentada, obtida pela diluição, em água potável, do suco de fruta, polpa ou extrato vegetal de sua origem, adicionado de açúcares (BRASIL, 1998). Essas bebidas contêm corantes e vitamina C com a finalidade de intensificar a cor e sua ação antioxidante, respectivamente.

Muitos produtos alimentícios não apresentam cor originalmente, e em outros casos a cor é perdida ou alterada durante o processo de industrialização. Assim, surge a necessidade da adição de corantes a fim de conferir ou restaurar a coloração perdida (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2006).

Os corantes amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina são sintéticos e apresentam estruturas distintas das substâncias corantes encontradas na natureza. São comumente adicionados aos alimentos, visando proporcionar coloração intensa e estável ao produto industrializado (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2006).

Tem sido observada maior preocupação por parte dos consumidores em relação à qualidade nutricional dos alimentos. No caso da vitamina C existe interesse dos consumidores e dos fabricantes de alimentos, devido maior sensibilidade às condições de processamento e de armazenagem. Sua degradação está relacionada com fatores como: oxigênio, pH, luz, temperatura e atividade de água (GABAS, ROMERO e MENEGALLI, 2003).

A energia radiante de fontes luminosas ou artificiais, seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo a estabilidade de produtos fotossensíveis, exercendo efeito deteriorativo, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. Também os polímeros sofrem degradação oxidativa quando expostos à luz, acarretando descoloração e fragilidade do material, comprometendo as propriedades físicas e mecânicas das embalagens, podendo inclusive degradar os produtos que estejam em contato com esses materiais (COLTRO, 2002). No caso de suco de frutas, a incidência de luz promove a oxidação de vitamina C (ácido ascórbico) e de carotenoides, devido à aceleração da reação do ácido ascórbico com grupos amino produzindo pigmentos escuros por polimerização, causando a perda de cor e alteração de outras propriedades organolépticas da bebida (CORRÊA NETO e FARIA, 1999).

O uso de embalagens plásticas para alimentos, bebidas, cosméticos e utilidades domésticas apresenta crescimento constante. Os polímeros, em comparação com outros materiais convencionais, oferecem diversas vantagens quando usados como embalagens, incluindo seu baixo peso, durabilidade, fácil processabilidade e maior grau de liberdade de design (COUGHLIN e SCHAMBONY, 2008).

Há vantagens e algumas desvantagens no uso de garrafas de politereftalato de etileno (PET), uma vez que se trata de material que naturalmente não apresenta coloração. Assim, o PET não oferece proteção adequada contra os efeitos danosos da radiação ultravioleta em ingredientes sensíveis contidos nos produtos embalados, tais como vitaminas e corantes. O PET absorve os componentes da radiação ultravioleta que apresentam curtos comprimentos de onda e, portanto, oferece proteção até aproximadamente 320 nm (radiação ultravioleta B). No entanto, é quase completamente transparente à radiação ultravioleta que apresenta comprimentos de onda mais longos, entre 320 e 400 nm (radiação ultravioleta A – UVA), dependendo da presença ou ausência de absorvedores UV (COUGHLIN e SCHAMBONY, 2008).

Os corantes alimentícios podem ser degradados por meio de incidência de radiação UV. Estudos realizados com soluções aquosas de corante vermelho *bordeaux*, mistura do corante amarantho e do azul brilhante, demonstraram que houve degradação de 99% quando essas foram submetidas à radiação UV (SILVA *et al.*, 2008a).

Teixeira e Canela (2007) utilizaram lâmpada de luz negra para a degradação de pesticida e observaram apenas maior solubilização dos compostos devido ao aumento da temperatura, não havendo nenhuma degradação do pesticida ou do corante. Ainda, em termos de determinação de degradação de sistemas, estudos espectrofotométricos são utilizados para avaliar a estabilidade de compostos em alimentos. Dentre esses, avaliações da estabilidade de antocianinas em uvas foram realizadas (FALCÃO *et al.*, 2008).

Estudos espectrofotométricos igualmente podem ser utilizados para avaliação de embalagens. Coughlin e Schambony (2008) realizaram ensaios para avaliação da estabilidade de solução com 5 ppm de β -caroteno mais 300 ppm de vitamina C em três embalagens: garrafa PET normal, garrafa PET com absorvedor de UV e garrafa de vidro. Verificaram que embalagens com proteção UV aumentam a vida-de-prateleira do produto.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a estabilidade de bebida mista de frutas cítricas quanto à incidência da radiação UV a que esse produto está sujeito durante seu transporte e armazenamento no ponto de venda. Também foi avaliado se há influência da coloração da embalagem PET utilizada para acondicionamento da bebida.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRA

As amostras utilizadas para o estudo foram adquiridas em indústria de bebidas não alcoólicas do estado do Rio Grande do Sul, após serem preparadas, pasteurizadas e envasadas.

2.2 EMBALAGENS

As embalagens de 600 mL utilizadas nas avaliações, adquiridas da mesma empresa após processo de injeção da resina e sopro de preforma, foram: politereftalato de etileno (PET) transparente e PET com pigmento verde. Além disso, um Becker de quartzo foi utilizado por permitir a passagem da radiação UV para o seu interior, sem conferir efeito barreira.

2.3 REATOR

Para realização da degradação fotoquímica foram utilizados dois reatores, construídos pelo Núcleo de Eletrofotoquímica e Materiais Poliméricos/UNIVATES – NEMP (SILVA *et al.*, 2008b). O primeiro (Figura 1) é formado por um compartimento de 500 mm x 400 mm x 200 mm, uma tampa de 400 mm x 15 mm, um filamento de lâmpada UV 125 W Osram HQL e um reator para a lâmpada. Os ensaios com duração de 1 hora foram realizados por meio de radiação ultravioleta (UV) nas amostras colocadas dentro da caixa.

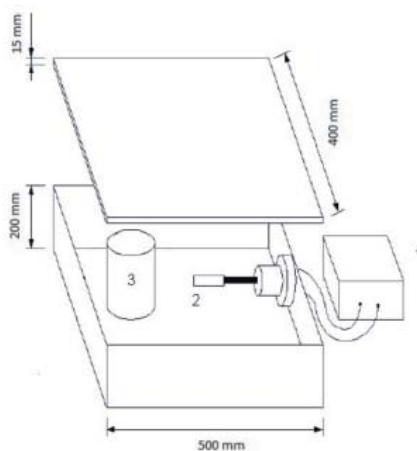


FIGURA 1 – FOTO DO REATOR PARA DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS: 1 – REATOR DA LÂMPADA, 2 – LÂMPADA UV DE 125 W, 3 – LOCAL DE ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

O segundo reator utilizado para degradação fotoquímica é formado por uma caixa de 2500 mm x 300 mm x 400 mm e uma lâmpada de luz negra, marca Golden Plus, de 25 W/ 220 Volts. As embalagens foram cortadas e adicionadas ao sistema de fotodegradação com 7 cm de altura e cobertura superior com o auxílio de papel alumínio. Em seu interior foi adicionado 50 mL da amostra de suco a ser analisada.

2.4 ANÁLISES

2.4.1 Ensaios de fotodegradação

A degradação fotoquímica foi acompanhada por espectrofotometria UV visível (SKOOG,

HOLLER e NIEMAN, 2008), na faixa de comprimento de onda de 200 a 600 nm (Varian, modelo Cary 100 Byo). Todos os ensaios foram efetuados em triplicata e as medições de absorbância das amostras realizadas após uma hora de degradação.

2.4.2 Análises Eletroquímicas

A caracterização eletroquímica foi realizada pela técnica de voltametria cíclica (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2008). Essas análises foram efetuadas em potenciostato Autolab/Ecochemie 128N interfaceado com computador. Usou-se célula eletroquímica (Figura 2) convencional de um compartimento, sendo o eletrodo de trabalho um fio de platina área 0,25 cm² e o contra eletrodo um fio de platina, além de Ag/AgCl (Analion) como eletrodo de referência. Utilizou-se janela eletroquímica de -1600 mV a 1600 mV e velocidade de varredura $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

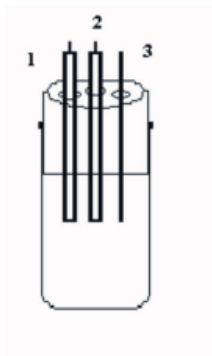


FIGURA 2 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

1 – eletrodo de trabalho, 2 – eletrodo de referência, 3 – contra eletrodo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES DE ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

Após o processo de fotodegradação das amostras em radiação UV e luz negra, por uma hora, as amostras foram submetidas à análise espectrofotométrica UV/Vis, cujos resultados estão representados nas Figuras 3 e 4.

Nas Figuras 3 e 4 pode-se identificar um pico de absorbância na faixa de comprimento de onda 240 nm, característico do ácido ascórbico (ROSA *et al.*, 2007). O outro pico identificado em torno de 280 nm está relacionado ao carbono orgânico aromático, característico dos corantes presentes na solução (SOUZA e DANIEL, 2005).

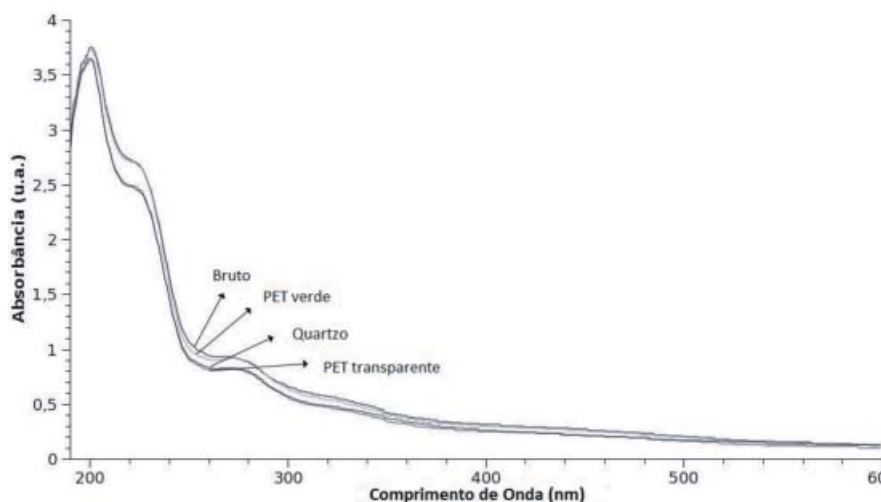


FIGURA 3 – ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO UV 125 W

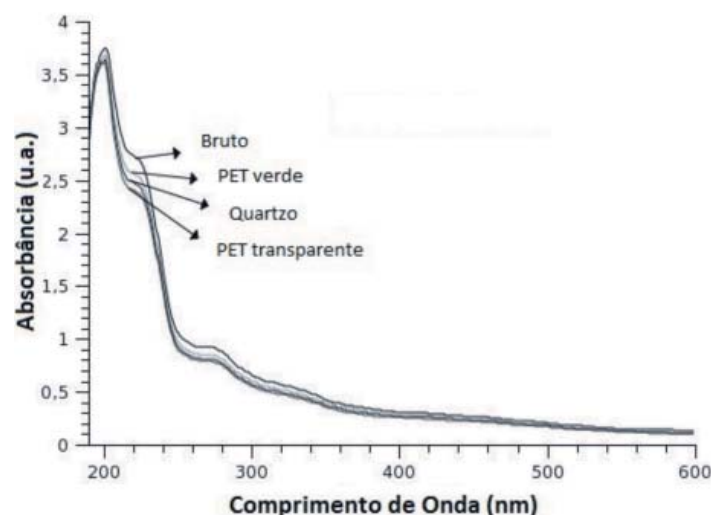


FIGURA 4 – ESPECTRO UV/VIS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À INCIDÊNCIA DE LUZ NEGRA

Pode-se verificar que após a incidência da radiação UV e luz negra (Figura 3 e 4) houve tendência de decréscimo dos valores de absorbância nos comprimentos de onda de 240 e 280 nm.

Na Tabela 1 estão representados os percentuais de degradação das amostras submetidas à radiação UV 125 W e luz negra, respectivamente, nos comprimentos de onda de 240 nm, 280 nm e 450 nm.

TABELA 1 – PERCENTUAIS DE DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À RADIAÇÃO UV 125 W E LUZ NEGRA

Amostra	Percentual de Degradação (%) - Radiação UV 125 W			Percentual de Degradação (%) - Radiação Luz Negra		
	240 nm	280 nm	450 nm	240 nm	280 nm	450 nm
PET Verde	5,45	5,26	1,25	1,81	10	0
PET Transparente	10,9	15,78	1,6	9,09	20	0
Quartzo	7,27	13,68	1,25	9,09	15	0

Verificou-se diminuição menos acentuada das absorbâncias relativas aos corantes e ao ácido ascórbico presentes na solução nas amostras contidas em embalagens PET verde (Tabela 1) nos comprimentos de onda de 240 nm e 280 nm. Esses resultados são concordantes com a literatura já que trabalhos anteriores (COLTRO, 2002) demonstraram que a adição de coloração à embalagem bloqueia a radiação UV, inclusive a visível.

No comprimento de onda de 450 nm, característico dos corantes amarelos (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2006) presentes nas amostras, percebe-se diferença de degradação naquelas submetidas à radiação UV 125 W, sendo a maior verificada na amostra contida na embalagem PET transparente. Esses resultados são concordantes com a literatura (COLTRO, 2002), conforme mencionado para os demais comprimentos de onda avaliados.

Para as amostras submetidas à radiação de luz negra não houve diferença de absorbância e conseqüentemente degradação. Teixeira e Canela (2007) promoveram a degradação do pesticida picloram por 60 minutos utilizando lâmpada germicida UV e lâmpada de luz negra. Quando submetido à lâmpada UV houve degradação de 69% do corante e 73% do pesticida, já para a lâmpada de luz negra não houve degradação do corante e do pesticida.

3.2 ANÁLISE ELETROQUÍMICA

Foram realizadas análises de voltametria cíclica com o intuito de se avaliar a degradação/oxidação ocorrida nas amostras após exposição à radiação luminosa. Na Figura 5 tem-se o voltamograma cíclico das amostras submetidas à radiação UV 125 W.

Na Figura 5 pode-se verificar dois picos característicos do sistema, o primeiro de redução em regiões em torno de -500 mV e o segundo de oxidação em regiões próximas a 600 mV. Além disso, em regiões de baixos valores de potencial tem-se a reação de evolução de hidrogênio podendo ser avaliada pelo decréscimo das correntes medidas. Nas regiões de altos valores de potencial, a reação de desprendimento de oxigênio é demonstrada pelo acréscimo das densidades de corrente (acima de 1300 mV).

O pico 1 refere-se ao corante tartrazina presente nas amostras avaliadas. Trabalhos anteriores indicam que esse pico de redução é devido à reação de redução do grupamento azo presente na molécula do corante tartrazina (KAPOR *et al.*, 2001; KARIYAJJANAVAR *et al.* 2010; SILVA *et al.*, 2007).

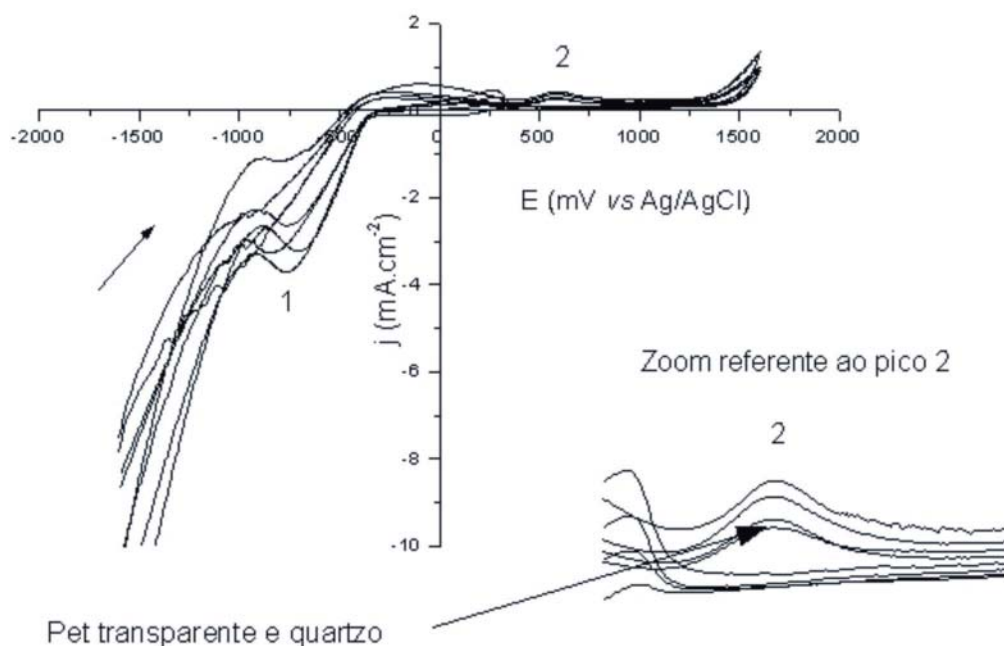


FIGURA 5 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À RADIAÇÃO UV 125 W SOBRE PLATINA, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

Em relação ao pico 1 pode-se verificar tendência de decréscimo em relação à amostra bruta, sendo mais pronunciada para as amostras contidas nas embalagens de PET transparente.

O pico 2 refere-se à oxidação do ácido ascórbico (CARMO, SILVA e STRADIOTTO, 2004; BARTHUS, MAZO e POPPI, 2005; MATOS *et al.*, 2001). Após a incidência da radiação UV 125 W houve tendência de decréscimo dos valores de densidade de corrente, indicando a diminuição das espécies presentes em solução, ou seja, menor teor de ácido ascórbico após a incidência de radiação. Os valores mostraram-se semelhantes para amostras submetidas à radiação UV em embalagens de PET transparente e quartzo.

Na Figura 6 tem-se o voltamograma característico das amostras de bebida mista submetidas à luz negra.

Na análise da Figura 6, o pico 1 mostrou tendência de não decréscimo das densidades de corrente das amostras de bebida submetidas à luz negra em embalagens PET de coloração verde. O mesmo comportamento foi observado para o pico 2, referente ao ácido ascórbico. Esse comportamento se deve ao fato da luz negra emitir radiação em comprimentos de onda acima de 315 nm (UVA) (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003), causando menor efeito degradativo. Cabe salientar que a radiação solar que chega à superfície terrestre é relativa à radiação UVB e UVA, sendo portanto estudada essa faixa de comprimento de onda (KIRCHHOFF *et al.*, 2000).

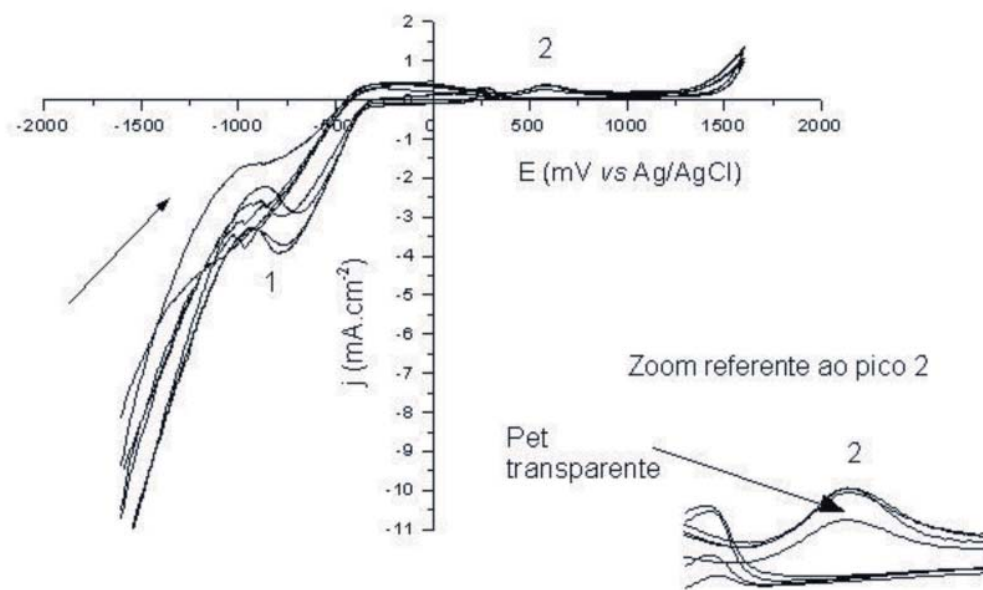


FIGURA 6 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À LUZ NEGRA SOBRE PLATINA, $v = 10\text{mV.s}^{-1}$

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos verifica-se que as embalagens de politereftalato de etileno (PET) de coloração verde proporcionaram maior proteção à bebida contida em seu interior quando exposta à radiação. Além disso, pode-se constatar que as amostras submetidas à radiação UV 125 W apresentaram maior degradação, já que essa radiação abrange a faixa de comprimentos de onda de 200 a 400 nm. As amostras submetidas à luz negra, simulando a radiação solar que chega à superfície terrestre (baixa intensidade) apresentaram menor degradação.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE STABILITY OF CITRIC MIX DRINK EXPOSED TO UV RADIATION

This paper studied the photochemical degradation of citric mix drink with 10% lemon, orange and tangerine juice, and ascorbic acid, yellow and tartrazine food dye. Sample stability was evaluated through the contact with UV radiation and black light exposure, simulating the transport and the storage. It was also verified if the color of Polyethylene tereftalate (PET) package, used to bottled the drink, can interfere with the stability of the samples. The photochemical degradation experiments were performed by means of UV radiation and black light, in two different compartments containing each three samples of the product. Spectrophotometric and electrochemical techniques were used in this evaluation. The results indicate that the green PET package was more protective when this sample was exposed to the radiation.

KEY-WORDS: CITRIC DRINK; PET; UV RADIATION.

REFERÊNCIAS

- 1 BARTHUS, R. C.; MAZO, L. H.; POPPI, R. J. Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada. *Eclética Química*, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 51-58, 2005.
- 2 BERTO, D. Bebidas não alcoólicas – apelo “saudável” impulsiona consumo. *Food Ingredients*, n. 24, n. 1, p. 32-34, 2003.
- 3 BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria n. 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. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 27 out. 2009.

- 4 CARMO, D. R.; SILVA, R. M da.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, p. 71-79, 2004.
- 5 CARVALHO, J. M.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; BRITO, E. S.; GARUTTI, D. S. Bebida mista com propriedade estimulante à base de água de coco e suco de caju clarificado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 813-818, 2005.
- 6 CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913 – 921, 2003.
- 7 COLTRO, L. Embalagens plásticas transparentes: com ou sem barreira à luz? **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 14, n. 3, p. 1-5, 2002.
- 8 COUGHLIN, G; SCHAMBONY, S. Discoloration new UV absorber for PET packaging: better protection with less. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 24, n. 3-4, p. 227-238, 2008.
- 9 CORRÊA NETO, R. S.; FARIA, J. de A. F. Fatores que influem na qualidade do suco de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 153-161, 1999 .
- 10 FALCÃO, L. D.; FALCÃO, A. P.; GRIS, E. F.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Spectrophotometric study of the stability of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape skins in a model system. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 63-69, 2008.
- 11 GABAS, A. L.; ROMERO, J. T.; MENEGALLI, F.C. Cinética de degradação do ácido ascórbico em ameixas liofilizadas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 66-70, 2003.
- 12 KAPOR, M. A.; YAMANAKA, H.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina. **Eclética Química**, v.26, n. 1, p. 53-68, 2001.
- 13 KARIYAJJANAVAR,P.; NARAYANA, J.; NAYAKA,Y.A.; UMANAIAK, M. Electrochemical degradation and cyclic voltammetric studies of textile reactive azo dye cibacron navy WB. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, n. 4, p. 265-277, 2010
- 14 KIRCHHOFF, V. W. J. H.; ECHER, E.; LEME, N. P.; SILVA, A. A. A variação sazonal da radiação ultravioleta solar biologicamente ativa. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 1, p. 63-74, 2000.
- 15 MATOS, R. C.; GUTZ, I. G. R.; ANGNES, L.; FONTENELE, R. S.; PEDROTTI, J. J. Propulsor pneumático versátil e isento de pulsação para sistemas de análise em fluxo. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 795-798, 2001.
- 16 ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O.; OIANO NETO, J.; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. S. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 837-846, 2007.
- 17 SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n.1, p. 73-77, 2008a.
- 18 SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Amaranth food dye photochemical and photoelectrochemical degradation: experiments and mathematical modelling. **WSEAS Transactions on Systems**, v. 7, n. 9, p. 793-803, 2008b.
- 19 SILVA, M. L. S.; GARCIA, M. B. Q.; LIMA, J.L.F.C.; BARRADO, E. Voltammetric determination of food colorants using a polyallylamine modified tubular electrode in a multicommutated flow system. **Talanta**, v.72, p. 282–288, 2007.
- 20 SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- 21 SOUZA, J.B.; DANIEL, L.A. Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de *E. coli*, colifagos e *C. perfringens* em água com elevada concentração de matéria orgânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 111 – 117, 2005.
- 22 TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.1830-1834, 2007.
- 23 VIDOTTI, E.C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. **Química Nova**, v.29, n. 2, p.230-233, 2006.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário Univates e à Empresa Bebidas Fruki S/A.