



Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670

Eclét. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200007>

Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva

Exploratory analysis of inorganic constitution contents in grape juices and soft drinks

Edilene Cristina Ferreira^{I, II}; Silvia Helena Bonfim Gomes Rodrigues^{I, II}; Márcia Miguel Castro Ferreira^{III}; Joaquim Araújo Nóbrega^I; Ana Rita Araujo Nogueira^{II}

^IGrupo de Análise Instrumental Aplicada - GAIA - Dep. de Química - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

^{II}Embrapa Pecuária Sudeste - EMBRAPA - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

^{III}Instituto de Química - UNICAMP - 13083-960 - Campinas - SP - Brasil

RESUMO

Os teores de Ca, Cu, K, Mg, Na, P e S foram determinados simultaneamente em sucos e refrigerantes utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio induzido (ICP-OES) como técnica. Os dados obtidos foram submetidos a dois métodos de análise exploratória: análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Os resultados mostraram que o Na foi o elemento mais discriminatório para discriminar entre as amostras, diferenciando principalmente sucos e refrigerantes. A análise de conservantes e o teor de sais minerais também foram aspectos relevantes para a discriminação. A análise exploratória mostrou-se útil para o tratamento dos dados em questão, produzindo informações que dificilmente seriam visualizadas diretamente na matriz de dados.

Palavras-chave: Sucos de uva; refrigerantes de uva; ICP-OES; quimiometria; PCA; HCA

ABSTRACT

The contents of Ca, Cu, K, Mg, Na, P and S were simultaneously determined in grape juices and soft drinks using ICP-OES. The experimental results were analyzed by methods of exploratory analysis: principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). The results showed that Na was the most discriminatory element to discriminate between the samples, differentiating mainly grape juices and soft drinks. The analysis of preservatives and the mineral salt content were also relevant aspects for discrimination. Exploratory analysis proved to be useful for the treatment of the data in question, producing information that would not be directly visualized in the data matrix.

My SciELO

Custom servi

Services on Demand

Article

- Article in xml
- Article refere
- How to cite th
- Curriculum S
- Automatic tra
- Send this arti

Indicators

Related links

Bookmark

element for discrimination among samples. Preservatives addition and mineral salts contents : important to discriminate the clusters. Exploratory analysis was of great help in the data treat information that would be too difficult to extract from the original data matrix.

Keywords: Grape juices; grape soft drinks; ICP-OES; chemometry; PCA; HCA

Introdução

Sucos de frutas são bastante consumidos no Brasil, especialmente no verão, não somente pela fonte de hidratação e por serem ricos em nutrientes. Os sais minerais presentes nos sucos são importantes para a saúde dos seres humanos por desempenharem funções reguladoras, tais como o metabolismo de enzimas, o equilíbrio ácido-base e a pressão osmótica.⁹ Dos minerais que apresentam importância destacam-se o Ca e o P, que associados formam as estruturas rígidas de dentes, ossos, músculo e nervos. O S na forma orgânica é encontrado nas proteínas de alguns tecidos, cabelos e unhas (salivar, gástrica e intestinal). A forma inorgânica de S está presente no sangue na forma de sulfato de Mg. Os íons K, Na e Mg também são macroconstituintes de fluídos intra e extracelulares.¹⁷

Sucos de uva (*Vitis vinifera*) são produzidos em diversas regiões do país e disponibilizados no mercado em grande variedade de marcas, as quais podem apresentar composições minerais distintas. A composição dos sucos pode variar de acordo com as condições proporcionadas ao crescimento da uva, com o uso de fertilizantes e de herbicidas.¹⁵ Fatores referentes à industrialização, tais como xaropes empregados tanto nos sucos como nos refrigerantes e a adição de conservantes, também influenciam a composição. Nesse contexto, a análise química dos minerais em sucos e refrigerantes constitui um parâmetro para o controle de qualidade dos produtos, pois ajuda a garantir características relevantes para o consumidor e a autenticidade do produto considerando-se a grande variedade disponível.¹⁴

Com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais de análise química tem havido uma necessidade de utilização de técnicas de tratamentos de dados mais complexas do ponto de vista matemático. A análise multivariada foi introduzida há algumas décadas no tratamento de dados químicos e ganhando popularidade, dando origem a uma nova disciplina denominada quimiometria. Os métodos multivariados consideram a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade maior de informações, muitas vezes impossível quando se analisa cada variável.²

A análise de componentes principais (PCA) é um método de análise multivariada utilizado para reduzir dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, normalmente duas ou três. Isso é feito através da obtenção de componentes principais obtidas fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. PCA é muito exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. É também capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória. Em uma análise de componentes principais, o método define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs) nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às variáveis, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs permitem examinar as relações entre amostras e variáveis através dos gráficos dos *scores* e do estudo conjunto de *scores* e *loadings* ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.^{7,16,12,3}

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) é um processo hierárquico no qual, em que cada ponto de dados é diminuída em uma dimensão, pela reunião de pares semelhantes, até a reunião de todos os pontos em um único grupo. O objetivo da HCA é exibir os dados em um espaço bidimensional de maneira que seus agrupamentos e padrões naturais sejam evidentes. A distância entre os pontos (amostras ou variáveis) representa a similaridade de suas propriedades, portanto quanto mais próximos estiverem os pontos no espaço, mais similares eles são. Os resultados são apresentados na forma de dendogramas, os quais agrupam amostras ou variáveis em função da similaridade. A distância euclidiana e a técnica de conexão baseada no vizinho mais próximo são as metodologias mais utilizadas para o cálculo da similaridade.⁶

Materiais e métodos

Análise Química

Amostras de sucos de uva, aqui identificadas pelos números 1 à 15 e refrigerantes de uva, nú adquiridas no comércio local, foram diluídas com água destilada e deionizada (Milli Q, Millipore na proporção 1+1 (v/v). A curva analítica de calibração foi preparada pela diluição de solução: Metuchen, NJ, USA) 1000,0 mg l⁻¹ em solução de ácido nítrico 1% (v/v) para concentração fi l⁻¹ de Cu e 50 e 100 mg l⁻¹ dos elementos Ca, K, Mg, Na, P e S. Para a correção dos efeitos de de ítrio foi adicionada às amostras e à curva analítica como padrão interno, na concentração fi O padrão interno passa por todo processamento da amostra desde a atomização até a excitação portanto as flutuações ocorridas no padrão interno durante a análise são consideradas para a teores dos analitos presentes na matriz.¹¹

Para verificação da viabilidade de se proceder as determinações sem tratamento prévio, uma i de uva (número 1) foi decomposta a partir da digestão ácida empregando ácido nítrico e peróx

Os teores de Ca, Cu, K, Mg, Na, P e S foram determinados por espectrometria de emissão ótic argônio induzido (ICP-OES). Comparada a outras fontes de excitação atômica, ICP-OES exibe possibilidade de determinação multielementar e simultânea, com alta frequência analítica. A s ICP-OES em espectrometria analítica a torna uma técnica aplicável à análise elementar em di matrizes.⁴ O equipamento utilizado foi um ICP-OES simultâneo, com visão radial VISTA RL, VA Austrália). Para nebulização das soluções foi empregado um nebulizador concêntrico acoplado ciclônica. As condições ótimas para determinação multielementar foram estabelecidas para o e conforme recomendação do fabricante. Os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos

Tabela 1- Parâmetros instrumentais

Fluxo de nebulização (Ar)	0,9 l min ⁻¹
Fluxo no plasma (Ar)	15,0 l min ⁻¹
Fluxo auxiliar (Ar)	1,5 l min ⁻¹
Potência do plasma	1,0 kW
Altura de observação	7 mm

Os comprimentos de onda para medida dos sete analitos foram escolhidos analisando-se as lin interferentes espectrais para cada elemento em estudo. Os comprimentos de onda fixados, o l e os coeficientes de correlação linear das curvas analíticas estão representados na [Tabela 2](#).

Tabela 2- Comprimentos de onda, limite de detecção e coeficiente de correlação

Analito	λ (nm)	LOD (mg l ⁻¹)	r
Ca (II)	167,015	0,052	0,9989
Cu (I)	327,396	0,145	0,9987
K (I)	766,507	0,051	0,9984
Mg (II)	280,282	0,003	0,9999
Na (I)	588,992	0,223	1,0
P (I)	177,432	0,655	0,9992
S (I)	181,972	0,037	0,9987

(I) linha atômica, (II) linha iônica, LD - limite de detecção, r - coeficiente de correlação da regressão

Análise Multivariada

Análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foram de dados. Dois algoritmos do programa Pirouette (InfoMetrix, Woodinville, Washington, USA) foram utilizados para efetivar as análises. Auto-escalamento foi o pré-processamento utilizado dos dados em função das diferentes ordens de grandeza das variáveis estudadas. Para a obtenção do dendograma foram utilizados distância Euclidiana e método de conexão incremental.

Resultados e Discussão

O emprego de ICP-OES para a obtenção dos teores dos minerais mostrou-se viável, pois a técnica possui baixos limites de detecção, extensa faixa dinâmica linear e alta precisão.¹³

As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio, sendo obtidos dados concordantes especificados por alguns fabricantes, agilizando o método analítico e evitando eventuais contagens geralmente ocorridas durante o pré-tratamento. A possibilidade da análise direta também foi verificada, obtendo-se teores equivalentes dos minerais na amostra de suco de uva após digestão ácida.

A necessidade da utilização de uma ferramenta estatística para analisar e interpretar uma grande quantidade de informações é evidenciada através da observação do conjunto de dados obtidos nesta proposta. Sete analitos determinados em triplicatas de dezoito amostras geraram uma matriz de dados de 126 x 7, da qual poucas informações podem ser extraídas através da simples observação. A técnica da análise multivariada foi utilizada visando resumir em poucas e importantes dimensões a maior parte dos dados da matriz para obtenção de relações entre os dados obtidos.¹⁸

Tabela 3 - Matriz de dados 54x7

Amostras	Elemento (mg l ⁻¹)						
	Ca	Cu	K	Mg	Na	P	S
1	34,3	1,34	303	26,3	10,9	26,4	6,17
1	31,5	1,30	337	23,6	12,2	28,5	3,29
1	32,9	1,48	353	25,5	11,8	30,0	6,70
2	44,3	0,65	205	28,0	25,0	54,3	28,3
2	44,3	0,63	232	28,4	27,4	60,7	29,6
2	43,7	0,59	201	27,5	24,5	64,0	28,3
3	29,9	0,96	69,3	22,2	9,30	24,8	9,37
3	29,9	1,14	73,0	23,3	10,5	30,4	10,3
3	30,9	1,12	77,0	24,5	11,9	30,9	9,43
4	50,7	1,18	537	37,0	16,6	50,3	15,6
4	51,3	1,38	587	37,7	17,3	51,0	17,9
4	55,0	1,27	627	38,0	18,8	54,0	15,6
5	13,0	0,45	84,8	9,94	4,86	15,7	7,82
5	16,6	0,47	113	12,3	6,26	18,3	10,6
5	17,8	0,52	119	13,3	6,44	20,0	11,9
6	20,2	0,54	81,6	16,6	30,2	23,4	16,0
6	19,9	0,55	83,6	16,2	31,2	22,4	15,5
6	22,0	0,56	93,8	18,0	34,8	25,2	18,6
7	16,2	0,67	42,2	12,2	13,3	15,5	8,12
7	16,2	0,61	44,2	12,0	14,0	14,5	7,86
7	16,1	0,72	42,8	12,1	13,7	15,6	8,58
8	18,7	0,61	86,6	15,3	21,2	23,6	11,8
8	18,6	0,66	86,8	14,9	22,0	21,6	11,4
8	19,4	0,72	99,4	15,3	23,0	27,0	11,0
9	41,7	1,22	750	42,3	14,0	55,3	17,2
9	33,7	1,03	613	32,6	12,3	43,3	13,1
9	40,3	1,33	753	40,0	16,1	54,7	18,4
10	19,4	0,33	165	10,8	46,0	25,8	90,0
10	16,5	0,29	135	9,76	37,8	22,8	76,6
10	21,4	0,34	168	12,2	49,6	30,6	99,6
11	42,3	1,69	210	36,7	82,0	43,3	58,3
11	40,3	1,81	191	36,3	76,3	44,0	55,7
11	41,7	1,70	186	36,3	75,7	40,7	57,0
12	12,6	0,39	212	11,6	1,05	17,0	3,62
12	14,6	0,40	256	13,4	1,24	22,2	3,56
12	14,7	0,44	244	13,1	0,78	20,6	3,52
13	46,7	2,50	1160	40,3	20,8	107	83,3
13	54,3	2,77	1243	48,3	22,3	127	95,0
13	56,7	3,02	1260	49,3	22,0	131	99,3
14	28,4	0,72	68,3	15,8	17,5	25,8	28,7
14	23,9	0,74	60,3	13,4	14,8	19,8	22,2
14	26,6	0,66	63,3	14,7	16,1	21,4	24,9
15	10,4	0,51	92,7	7,77	91,0	15,0	9,67
15	10,4	0,56	113	8,57	97,3	13,1	10,5
15	10,8	0,67	95,3	7,33	84,7	13,0	4,93
16	13,1	0,79	29,3	8,90	78,7	13,5	10,2
16	12,5	0,60	27,4	7,93	71,3	13,2	8,57
16	12,7	0,65	28,9	8,60	76,0	13,2	12,4
17	20,8	0,59	34,0	11,4	43,7	8,60	9,00
17	18,9	0,71	32,3	10,6	43,3	8,20	6,73
17	20,2	0,68	32,2	11,7	43,0	10,4	10,8
18	13,6	0,58	44,3	4,57	85,0	5,30	3,37
18	12,1	0,56	38,3	4,37	75,0	6,90	6,13
18	12,5	0,56	44,7	4,43	86,7	5,53	7,90

Um pré-processamento dos dados foi necessário para atribuir pesos equivalentes aos teores de amostras.¹⁰ Assim, os dados foram auto-escalados antes de serem submetidos à análise de componentes principais (PCA). A PCA mostrou que com apenas cinco componentes principais é possível descrever os dados, sendo 68,4% da variância total descrita pela primeira componente principal (PC1), 16,7,2% por PC3. A análise conjunta dos gráficos de *scores* e *loadings* ([Figuras 1](#) e [2](#)) mostra que as amostras em dois grandes grupos, ou seja, amostras com maiores e menores teores de Na.¹⁶ As amostras são discriminadas em relação aos teores de Na e S e uma análise de PC3 revela agrupamentos relacionados a maiores teores de Mg, Ca, K, P e também amostras com maiores teores

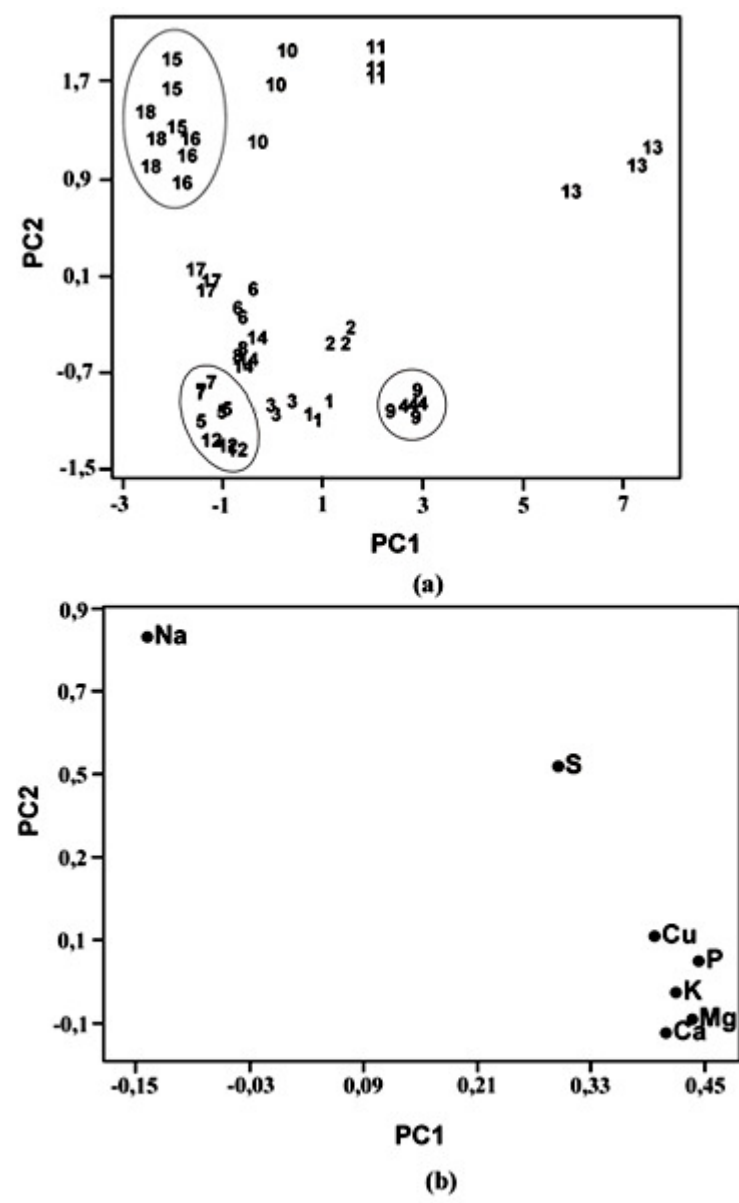


FIGURA 1- Análise de componentes principais: PC1 x PC2 (a) Scores (b) loadings

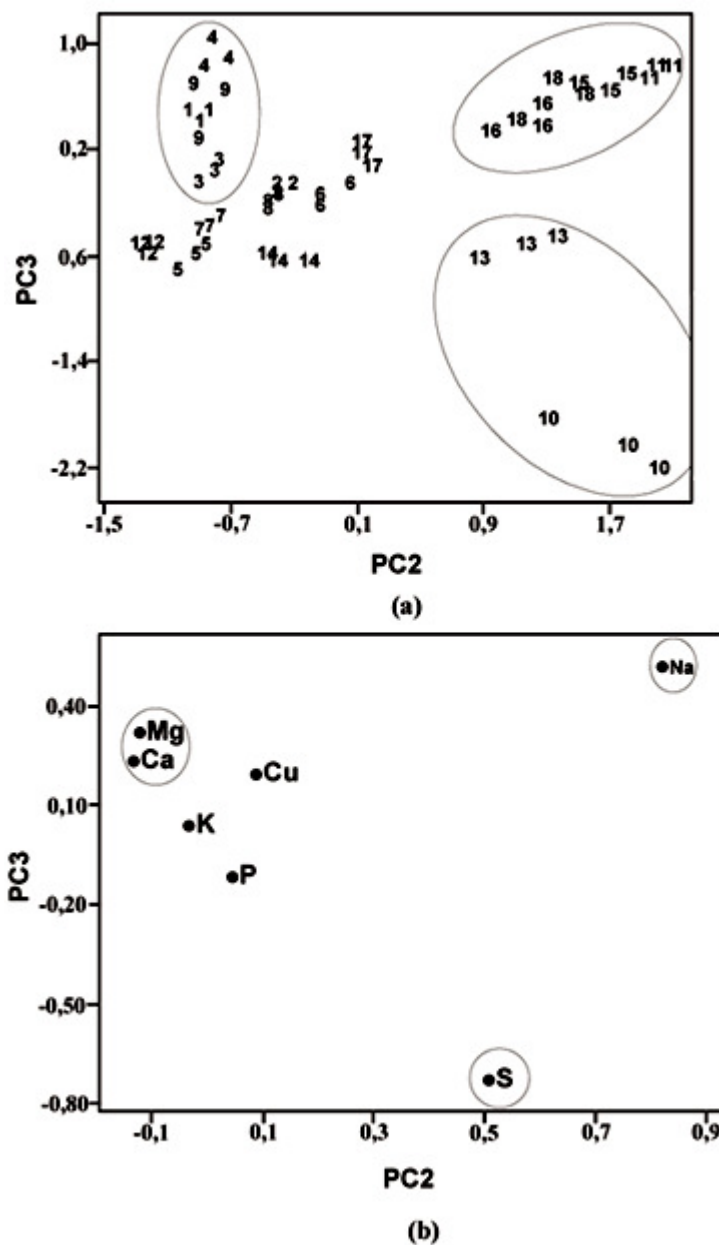


FIGURA 2- Análise de componentes principais: PC2 x PC3 (a) Scores
(b) loadings

O Na discriminou essencialmente sucos e refrigerantes, sendo que os refrigerantes apresentam teores do mineral. Isso pode ser atribuído principalmente ao acréscimo de benzoato de sódio nos refrigerantes, permitido por lei (INS 211)¹ e verificado nos rótulos de alguns fabricantes. e 17, foram as exceções observadas na separação pelo Na (Figura 1). A primeira 15, é uma uva e foi agrupada com os refrigerantes, enquanto a amostra 17, uma amostra de refrigerante parcialmente deslocada do grupo do Na em direção aos minerais Cu, Mg, Ca, K e P. Contudo a verificação das embalagens desses produtos pode explicar os resultados. A amostra 15 é um suco de procedência industrial e a mesma do refrigerante 16, portanto esperava-se uma composição semelhante, conforme foi observado. Por outro lado 17, apesar de ser um refrigerante, é produto mineral, por isso minerais como Mg, Ca, K e P apresentam-se em mais altas concentrações, sendo importantes quanto ao Na na composição dessa amostra.

Comparando o gráfico de *scores* com o de *loadings* da Figura 2 observa-se que duas amostras deslocam-se em direção ao S. Esse comportamento deve-se à adição de conservantes à base de bissulfitos (INS 222 e INS 223)¹. Essas amostras são sucos brancos, e sendo o S o agente antioxidante de compostos fenólicos, uma maior concentração desse mineral nessas amostras pode ser considerada como uma forma de prevenção ao escurecimento que causaria aspecto deteriorado ao produto de validade.⁸ A amostra de suco número 11 apresentou altos teores de Na e S o que resultou

comportamento intermediário entre os refrigerantes e os sucos brancos ([Figura 1](#) e [2](#)).

As demais amostras investigadas não mostraram comportamentos tão evidenciados quanto às porém é possível ressaltar que amostras como a 9 e a 4 apresentaram maiores teores de Ca e minerais Mg, K, Ca, P e Cu também apresentam grande importância para as amostras 1, 2, 3, 14.

Uma possível forma de discriminação entre essas amostras, considerando semelhanças entre os minerais, é sugerida pela análise hierárquica de agrupamentos (HCA) representada na [Figura 3](#), possível confirmar os resultados obtidos com PCA e visualizar claramente alguns agrupamentos conjunto das amostras que não apresentaram grupos evidentes em PCA.

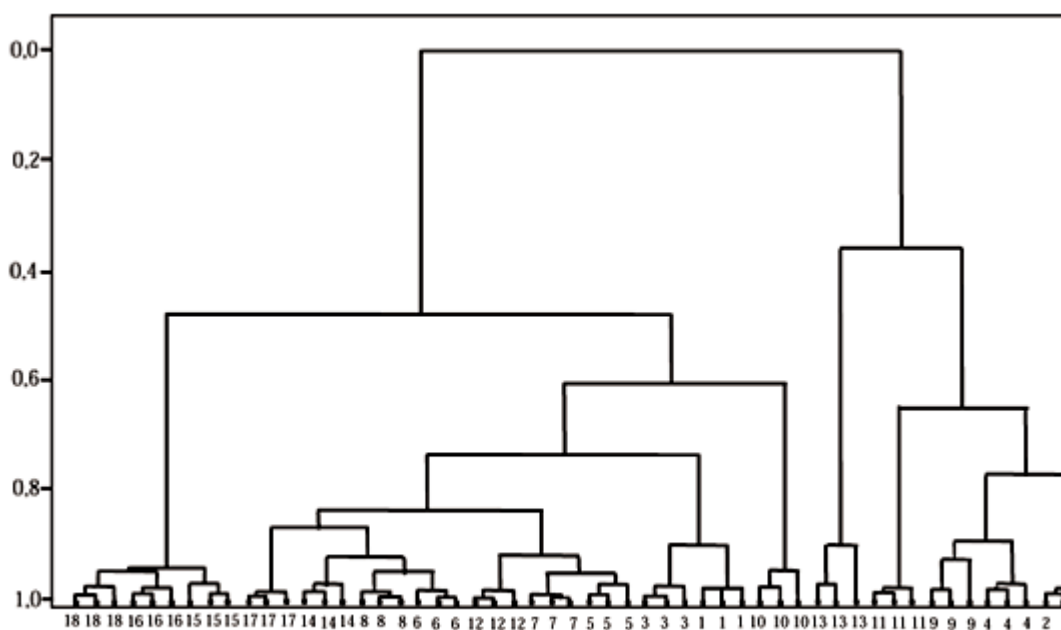


FIGURA 3 - Análise de hierárquica de agrupamentos: dendograma

Conclusões

A determinação dos teores minerais em produtos industrializados é importante para garantir a autenticidade dos mesmos. Para a determinação proposta, a técnica analítica utilizada mostrou ser multielementar e possibilitar a introdução direta, sem tratamento prévio das amostras, o que consideravelmente o tempo dispensado às análises químicas.

Por outro lado, a interpretação sem tratamento estatístico do número de dados gerados é bastante complicada. Este trabalho ressalta a importância da utilização da quimiometria para o tratamento de dados químicos. O emprego da análise por componentes principais (PCA) evidenciou as características discrepantes entre as diferentes amostras, importantes para o controle de qualidade dos produtos, que são dificilmente visualizadas diretamente na matriz de dados. A análise hierárquica de agrupamentos complementou a análise de componentes principais, sendo uma outra forma de visualizar as diferenças na composição mineral dos diferentes refrescos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPESP pelos auxílios concedidos.

Referências bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n.389, de 5 de agosto de 1999

- União, Brasília, DF, 09 ago.1999. [[Links](#)]
2. BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. *An p.1007A*, 1987. [[Links](#)]
 3. BLANCO-GOMIS, D.; FERNANDEZ-RUBIO, P.; GUTIÉRREZ-ALVAREZ, M. D.; MANGAS-ALON high-performance liquid chromatographic-chemometric techniques to differentiate apple juices (microfiltration and ultrafiltration. *Analyst*, v.123, p.125-129, 1998. [[Links](#)]
 4. BOUMANS, P. W. J. M. *Inductively coupled plasma emission spectroscopy*. New York: John W 1987. 548 p. [[Links](#)]
 5. BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. *Quim. Nova*, v.8, p.84-99, 1985. [[Link:](#)
 6. BUSSAD, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. F. Introdução à análise de agrupamentos. In NACIONAL DE PROBABILIDADE E ESTATÍSTICA, 9., São Paulo, 1990. 105 p. [[Links](#)]
 7. FERREIRA, M.M.C; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibraç um tutorial. *Quim. Nova*, v.22, p.724-731, 1999. [[Links](#)]
 8. FIFTY-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of additives. *World Health Organization Technical Report Series*, v. 891, p. i-viii, 1-168, 2000.
 9. FRANCO, G. *Tabela de composição química dos alimentos*. 9. ed. São Paulo: Editora Atheneu [[Links](#)]
 10. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal. Chim. Acta* 1986. [[Links](#)]
 11. GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamer* CENA. 1998. v.3 143 p. [[Links](#)]
 12. HASWELL, S., J.; WALMSLEY, A. D. Multivariate data visualization methods based on mult analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. At. Spe* p.131-134, 1998. [[Links](#)]
 13. HWANG, J. D.; WANG, W. J. Application of ICP-AES to analysis of solutions. *Appl. Spectros* p.231-350, 1995. [[Links](#)]
 14. LATORRE, M. J.; PEÑA, R.; GARCÍA, S.; HERRERO, C. Authentication of Galician (N. W. Sp multivariate techniques based on metal content data. *Analyst*, v.125, p.307-312, 2000.
 15. MARCOS, A.; FISHER, A.; REA, G.; HILL, S. J. Preliminary study using trace element conc chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 1998. [[Links](#)]
 16. SENA M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de méto quimiométricos em análise de solos. *Quim. Nova*, v.23, p.547-556, 2000. [[Links](#)]
 17. SNYDER, C. H. *The extraordinary chemistry of ordinary things*. 2nd ed. New York: John Wil [[Links](#)]
 18. YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de car bacias hidrográficas. *Quim. Nova*, v.21, p.551-556, 1998. [[Links](#)]

Recebido em 30.11.2001

Aceito em 20.12.2001



All the contents of this journal, except where otherwise noted, is licensed under a Creative C License

Eclética Química

**Instituto de Química / UNESP
14801-970 Araraquara SP Brazil
Tel.: +55 16 3301-9636/3301-9631**



eletica@iq.unesp.br