



MINERAIS ESSENCIAIS EM AÇAÍ LIOFILIZADO COMO MARCADORES DE ADULTERAÇÃO

Letícia C. Schilling, Eduardo A. Orlando, Elem T. S. Caramês, Joyce G. S. Silva, Juliana A. L. Pallone

RESUMO

A polpa de açaí liofilizada é um produto passível de adulteração, pois possui um alto valor nutricional, bioativo e comercial, considerando os elevados custos associados ao emprego de liofilização. Já foram reportadas adulterações da polpa de açaí com farinha de trigo e mandioca, com corantes e amido de milho, entre outros. Neste trabalho foi avaliado o teor dos principais minerais essenciais presentes na polpa de açaí liofilizada, como o potássio, manganês, cálcio e ferro, com uso de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e verificada a viabilidade do uso desses resultados como marcadores para detecção de adulteração. Foram utilizadas amostras de polpa de açaí liofilizada autênticas e adulteradas (1, 10, 15, 25 e 50%) com amido de milho, polpa de beterraba, amido de mandioca, maltodextrina e suco de uva. Após a obtenção dos teores dos minerais essenciais nas amostras autênticas e adulteradas, foram escolhidos alguns minerais com potencial para a detecção de adulterações e realizadas as análises não supervisionadas para exploração dos dados como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA), que indicaram a possibilidade de detecção de fraude através da alteração da concentração dos minerais manganês, cálcio, ferro e potássio, porém não foi possível realização a discriminação entre os adulterantes.

INTRODUÇÃO

O fruto do açaí possui um alto valor nutricional relacionado ao elevado teor de lipídios, proteínas, fibras e minerais. Devido a sua composição e por ser perecível, ele pode ser comercializado liofilizado.

A polpa de açaí liofilizada é um produto passível de adulteração, devido aos elevados custos associados ao emprego de liofilização. Já foram reportadas adulterações da polpa de açaí com outros alimentos, porém, o estudo sobre a possibilidade de utilização de perfil de minerais, como forma de monitoramento de adulterações em açaí liofilizado é inédito.

O objetivo principal desse trabalho foi a avaliação o teor dos principais minerais essenciais presentes na polpa de açaí liofilizada com uso de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e a verificação da viabilidade do uso desses dados como marcadores para detecção de adulteração, com emprego de quimiometria, como PCA e HCA, para obtenção de modelos de classificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a escolha dos minerais avaliados com potencial para a discriminação de amostras autênticas e adulteradas foram utilizadas 10 amostras de açaí liofilizado adulteradas com: amido de milho, polpa de beterraba, amido de mandioca, maltodextrina e suco de uva, em níveis de 1 e 50 % de cada adulterante. Também foram avaliadas 2 amostras de polpa de açaí, coletadas, diretamente com produtor, em Igarapé-Miri e Abaetetuba, Pará, Brasil, portanto, consideradas autênticas. Todas as amostras citadas já estavam disponíveis no laboratório.

Já para a avaliação do potencial de uso de minerais como marcadores de adulteração de açaí liofilizado foram utilizadas 94 amostras autênticas e 5 amostras adulteradas com amido de milho, 5 com polpa de beterraba, 5 com amido de mandioca, 5 com maltodextrina e 5 com suco de uva. As adulterações foram realizadas nas concentrações de 1, 10, 15, 25 e 50%, para todos os adulterantes.

O procedimento analítico para análise dos minerais essenciais, após testes realizados, está descrito na Figura 1.

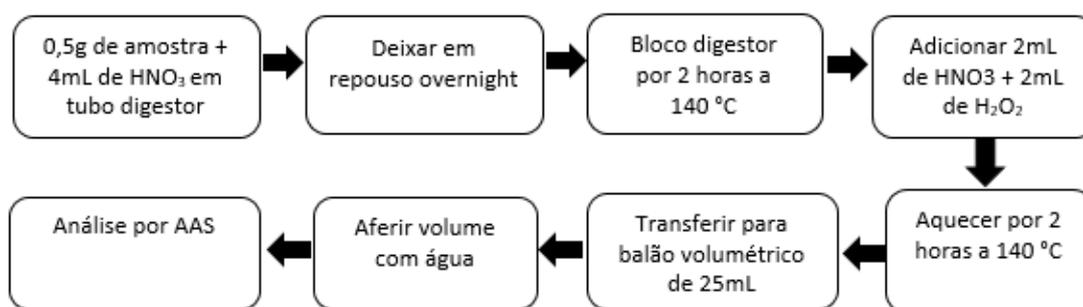


Figura 1. Fluxograma para análise de minerais em açaí liofilizado.

Para a escolha dos minerais com maior potencial para a discriminação das amostras adulteradas e autênticas foram testados magnésio, ferro, zinco, potássio, cobre, cálcio, manganês e sódio. Os minerais foram avaliados por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com chama, equipado com lâmpadas de cátodo oco para cada elemento. As análises foram realizadas em triplicatas. Com base nos dados obtidos, escolheu-se os minerais que apresentaram maiores diferenças de concentração entre amostras autênticas e adulteradas, para o monitoramento.

Já para a validação do método analítico foram utilizados o guia de Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos do INMETRO (2018) e os parâmetros: limite de quantificação e detecção, linearidade, precisão (repetibilidade) e exatidão (recuperação).

Para a avaliação dos minerais em todas as etapas do trabalho foi utilizada a técnica FAAS (espectroscopia de absorção atômica com chama) e equipamento do modelo AAnalyst 200, com uma lâmpada de deutério para correção da radiação de fundo e lâmpadas de cátodo oco para determinação de ferro (248,3 nm), cálcio (422,67 nm), magnésio (285,21 nm) e manganês (279,50 nm). Cada amostra foi introduzida no nebulizador e misturada a uma chama de ar/acetileno (2,5 L.h-1 / 10 L.h-1) a aproximadamente 2000°C.

Já para a análise exploratória de dados, os dados foram auto escalados e em seguida foram realizadas as análises não supervisionadas para exploração dos dados, a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA). Para isso, foram utilizados o Matlab R2019a e o PLS toolbox vs 8.6 para as análises

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a escolha dos minerais como marcadores de adulteração foram analisadas amostras autênticas e adulteradas em concentrações de 1, 5, 10, 24 e 50% de cada adulterante. Após a obtenção das médias dos desvios padrão para cada mineral, observou-se que o manganês, o cálcio e o ferro foram os três minerais que possuíram os maiores valores de variação percentual em relação as autênticas e que o potássio é o mineral que está presente em maior quantidade nas amostras de açaí liofilizado. Assim foram escolhidos K, Fe, Ca e Mn, como marcadores. As faixas

de concentrações desses minerais em amostras autênticas e adulteradas estão dispostas na Tabela 1

Tabela 1. Faixas de concentrações (mg/100g) de Ca, Fe, K e Mn em amostras de açaí autênticas e adulteradas

Amostras	Fe	Ca	K	Mn
Autênticas	19,6-63,1	1557,6-4972,2	6176,1-17286,1	223,8-2361,7
Suco de Uva (1% e 50%)	32,5-50,1	1119,6-1580,9	5804,8-6748,3	243,5-366,7
Amido de Milho (1% e 50%)	8,8-43,5	239,9-1906,2	4375,2-6556,6	69,4-525,9
Polpa de Beterraba (1% e 50%)	37,6-38,2	1710,5-2610,3	24622,3-11257	317,4-654,4
Amido de Mandioca (1% e 50%)	1,5-36	566,1-2041,6	1361-6601,1	72,4-553,6
Maltodextrina (1% e 50%)	8,8-42,7	345,3-1759,2	5831,4-9719,8	79-474,45

Para a validação do método analítico foi utilizado o guia de Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos do INMETRO (2018) e o método analítico foi considerado adequado para a avaliação dos minerais em açaí liofilizado.

Na validação, os limites de quantificação e detecção foram obtidos e estão apresentados na tabela 2, em mg/L.

Tabela 2. Equação da regressão da curva analítica obtida por padrão externo, limites de detecção e quantificação para avaliação de manganês, cálcio, ferro e potássio

Mineral	Média Concentração X (mg/L)	Desvio padrão DP (mg/L)	Equação da regressão da curva analítica obtida por padrão externo	r	Limite de Quantificação (LQ = X + 10DP)	Limite de Detecção (LD = LQ/3,3)
K	0,23363	0,06055	$y = 20933,21x + 1809,87$	0,9902	0,8391	0,2543
Fe	0,0461	0,0922	$y = 0,050x + 0,0057$	0,9969	0,9681	0,2934
Ca	0,4420	0,1603	$y = 0,058x + 0,003$	0,9996	2,0450	0,6197
Mn	0,0070	0,0097	$y = 0,116x - 0,0008$	0,9977	0,1045	0,0317

A partir da equação da regressão da curva analítica obtida por padrão externo, para cada mineral, observou-se que os coeficientes de correlação das curvas analíticas (r) apresentaram valores adequados, acima de 0,99. Deste modo, as curvas apresentaram boa linearidade. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados e foram considerados adequados para as avaliações.

Já para a precisão, foram avaliados os parâmetros de repetitividade e precisão intermediária. Calculou-se a média, o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV) para cada mineral analisado. Como para todos elementos estudados, os CVs obtidos após os ensaios ficaram abaixo do estabelecido pelo INMETRO, eles estão de acordo.

Já para a exatidão, realizou-se um teste de recuperação e foram encontrados valores de recuperação desde 97,29% até 102,83%. De acordo o Guia de Validação de Métodos Analíticos (INMETRO, 2018), para as concentrações avaliadas presentes no guia, os valores de recuperação esperados são entre 95-105% e 98-102%, então os valores obtidos estão dentro do esperado.

A precisão intermediária foi avaliada em três dias diferentes, para isso foi realizada a análise de variância, porém como não houve variação significativa nas concentrações dos minerais entre os dias de análise, esse método foi considerado adequado.

Para a verificação da possibilidade do uso de minerais como marcadores de adulteração em açaí liofilizado, analisou-se os teores (mg/Kg) de Ca, Fe, K e Mn em amostras de açaí autênticas e adulteradas. Verificou-se que para as amostras autênticas o teor de Fe variou de 19,6 a 63,1mg/100g, o de Ca de 1557,6 a 4972,2 mg/100g, o de K de 6176,1 a 17286,1 mg/100g e o de Mn de 223,8 a 2361,7 mg/100g. Para as amostras adulteradas com suco de uva, o teor de Fe variou de 32,5 a 50,1 mg/100g, o de Ca de 1119,6 a 1580,9 mg/100g, o de K de 5804,8 a 6748,3 mg/100g e o de Mn de 243,5 a 366,7 mg/100g. Para as amostras adulteradas com amido de milho, o teor de Fe variou de 8,8 a 43,5 mg/100g, o de Ca de 239,9 a 1906,2 mg/100g, o de K de 4375,2 a 6556,6 mg/100g e o de Mn de 69,4 a 525,9 mg/100g. Para as amostras adulteradas com polpa de beterraba, o teor de Fe variou de 37,6 a 38,2 mg/100g, o de Ca de 1710,5 a 2610,3 mg/100g, o de K de 11257 a 24642,30 mg/100g e o de Mn de 317,4 a 654,4 mg/100g. Para as amostras adulteradas com amido de mandioca, o teor de Fe variou de 1,5 a 36,0 mg/100g, o de Ca de 566,1 a 2041,6 mg/100g, o de K de 1361,0 a 6601,1 mg/100g e o de Mn de 72,4 a 553,6 mg/100g. E para as amostras adulteradas com maltodextrina, o teor de Fe variou de 8,8 a 42,7 mg/100g, o de Ca de 345,3 a 1759,2 mg/100g, o de K de 5831,4 a 9719,8 mg/100g e o de Mn de 79,0 a 474,4 mg/100g.

Porém, considerando o volume de amostras analisadas, notou-se grande dificuldade para a verificação da possibilidade de uso dos minerais como marcadores de adulteração. Portanto para uma melhor visualização dos dados obtidos, bem como para verificação do alcance do objetivo do projeto, foi realizada a análise exploratória PCA e HCA e os resultados obtidos estão nas figuras 2 (HCA) e 3 (PCA).

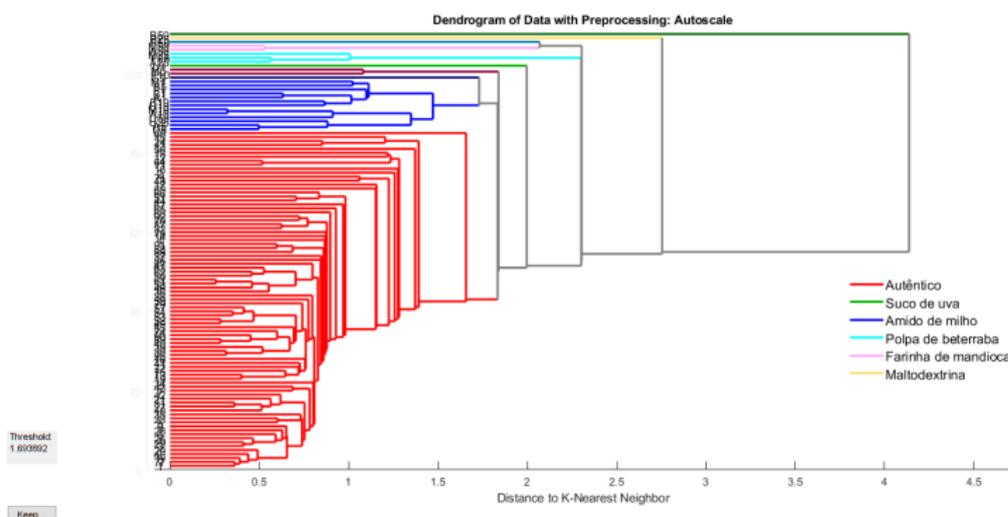


Figura 2. Dendrograma do HCA

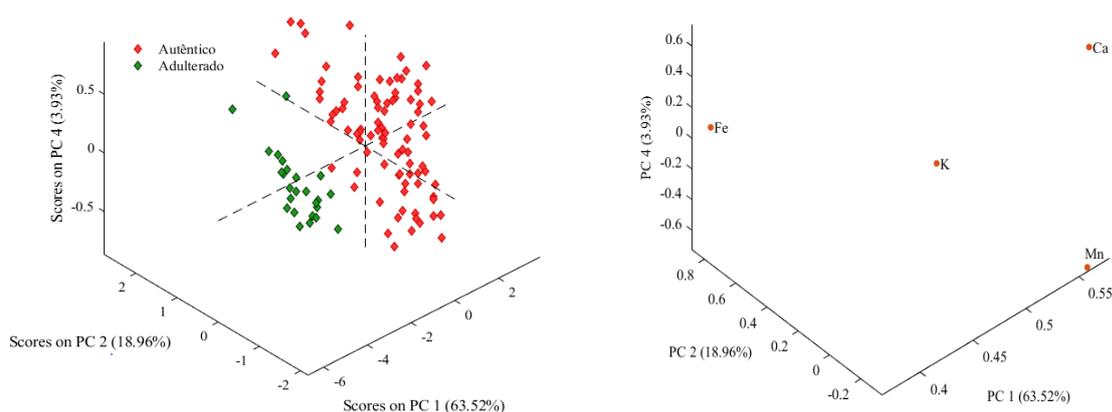


Figura 3. Análise de Componentes principais para minerais em amostras de açaí autênticas e adulteradas

Observando o dendograma do HCA, na Figura 2, obteve-se a distância de 1,69 entre as amostras e elas se mostraram agrupadas em adulteradas e autênticas. Apesar dessa distância entre os agrupamentos, não é possível discriminar os tipos de adulterantes, somente se é autêntica ou não.

Já observando a Figura 3, observou-se que o PC1 explicou 64,49%, o PC2 18,45% e o PC4 4,28% da variação dos dados, então o somatório descreve 87,32% dos dados. Observando os *loadings* também da Figura 3, pode-se afirmar que os maiores teores de Mn e Ca caracterizam as amostras autênticas que ao serem adulteradas tem esse teor diminuído, enquanto as amostras adulteradas têm maiores teores de Fe do que as autênticas. Assim, as amostras autênticas e adulteradas mostraram agrupamentos separados que indicam a possibilidade de detecção de fraude através da alteração das concentrações dos minerais Ca, Fe, K e Mn.

CONCLUSÃO

O método proposto se mostrou adequado para a avaliação de minerais essenciais em açaí liofilizado. Amostras autênticas e adulteradas apresentaram diferenças nas concentrações dos minerais K, Fe, Ca e Mn e esses nutrientes foram considerados apropriados como marcadores para detecção de adulterações de açaí liofilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rev.07. 2018.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPQ pela concessão da bolsa de iniciação científica e à professora, doutorandos e técnico pela orientação e suporte ao longo do presente trabalho.