

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670

On-line version ISSN 1678-4618

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

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200032>

Determinação e distribuição de ácido ascórbico em três frutos tropicais

Determination and distribution of ascorbic acid in three tropical fruits

Ruth Sales Gama de Andrade^{I,II}; Maria Celeste Teixeira Diniz^{II}; Eduardo Almeida Neves^{II}; Joaquim Araújo Nóbrega^{II}

^IEscola Técnica Federal de Sergipe - 49035-600 - Aracaju - SE - Brasil

^{II}Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

RESUMO

O método clássico iodimétrico foi utilizado para determinação de ácido ascórbico (AA) nos frutos araçá (*Eugenia sp.*), acerola (*Malpighia sp.*) e laranja (*Citrus sinenses*). Os frutos coletados foram classificados como verdes, verde- amarelados ou amarelos conforme a cor superficial. Os frutos foram levados ao laboratório e resfriados para minimizar a oxidação de AA. Os teores determinados de AA para o araçá evidenciaram que há uma gradiente de concentração entre as partes superior e inferior dos frutos, sendo a concentração em C2 (concentração de ácido ascórbico na parte inferior do fruto) sempre maior que a concentração em C1 (concentração de ácido ascórbico na parte superior do fruto ligada ao pedúnculo). Comportamento semelhante também foi observado para acerolas e laranjas, que apresentaram uma concentração média na parte superior de 17,7 mg g⁻¹ e 0,612 mg L⁻¹ e na parte inferior 19,6 mg g⁻¹ e 0,665 mg L⁻¹, respectivamente. Pelos resultados obtidos

pode-se concluir que os três frutos apresentam uma distribuição heterogênea de AA e essa variação é mais pronunciada para frutos verdes, i.e. frutos menos adequados para consumo.

Palavras-chave: ácido ascórbico; frutos; iodimetria

ABSTRACT

An iodimetric titration was applied for determination of ascorbic acid (AA) in three tropical fruits: araçá (*Eugenia sp.*), acerola (*Malpighia sp.*), and orange (*Citrus sinenses*). According to superficial color, the fruits were classified as immature (green), medium maturity (green-yellowish), and mature (yellow or red). The fruits were frozen to minimize AA oxidation. The AA contents of araçá showed a gradient of concentration between the upper part and the down part of the fruit. The concentration in the upper part (C1) was always lower than the concentration in the down part of the fruit (C2). Similar behavior was observed for acerolas and oranges, which presented a mean concentration in the upper part of 17.7 mg g⁻¹ and 0.612 mg L⁻¹ and in the down part of 19.6 mg g⁻¹ and 0.665 mg L⁻¹, respectively. It can be concluded that the three fruits presented a heterogeneous distribution of AA and the variation was more pronounced for immature fruits, i.e. fruits less suitable for ingesting.

Keywords: ascorbic acid; tropical fruits; iodimetry

Introdução

O ácido ascórbico (AA), também conhecido como vitamina C, é produzido sinteticamente e extensivamente usado na indústria de alimentos pela ação antioxidante². Em muitos alimentos é adicionado como suplemento (sucos de frutas, por exemplo), sendo usado na medicina na forma de pílulas como componente de tabletes multivitamínicos³. O AA é um agente redutor em solução aquosa. Essa propriedade torna-se menos pronunciada em meio não aquoso. O caráter ácido e a ação redutora são atribuídos ao grupo enodiol (-COH=COH-)³.

A oxidação aeróbica do AA depende do pH, exibindo máximos em pH 5 e pH 11,5³. Essa reação é mais rápida e sua degradação mais extensiva em meio alcalino. Oxidação degradativa também ocorre em condições anaeróbicas, porém em menor extensão.

Estudos bioquímicos relacionados ao AA abordam aspectos imunológicos, oncológicos, endocrinológicos, neurológicos, digestivos. Estudos de absorção, detoxificação e prevenção da catarata também são realizados³.

A vitamina C é essencial à saúde. Desempenha papel fundamental no desenvolvimento e regeneração dos músculos, pele, dentes e ossos, na formação do colágeno, na regulação da temperatura corporal, na produção de diversos

hormônios e no metabolismo em geral. A falta dessa vitamina no organismo aumenta a propensão a doenças. A carência severa torna o organismo vulnerável a doenças mais graves, como por exemplo, o escorbuto. Entretanto, consumida em altas doses, pode provocar efeitos colaterais, tais como: diarreia, dor abdominal e cálculos renais em pessoas geneticamente predispostas. A necessidade diária de vitamina C varia conforme idade e condições de saúde. Assim, as frutas frescas, principalmente as cítricas, são fontes ideais de vitamina C. O tomate, folhas verdes, que contêm teores variáveis dessa vitamina^{3-4,6}, e outras frutas, tais como acerola, caju, goiaba e uva, também são fontes alternativas de vitamina C.

As fontes de AA são classificadas em diferentes níveis: fontes elevadas contêm de 100 a 300 mg / 100 g, como por exemplo morango, goiaba e abacaxi; fonte média contêm de 50 a 100 mg / 100 g, e.g. laranja, limão e papaia, e fontes baixas contêm de 25 a 50 mg / 100 g, e.g. lima, pera e manga.

A caracterização e a distribuição de AA em frutos tropicais é relevante pois pode contribuir para um aproveitamento mais racional dos recursos naturais gerando benefícios sociais e econômicos. No trabalho desenvolvido buscou-se correlacionar a distribuição de AA em função do grau de maturação de três frutos, i.e. acerola, araçá e laranja, facilmente disponíveis em diferentes regiões do Brasil.

De acordo com Wang & Lin¹⁰ existem poucas informações sobre a capacidade oxidante de frutos em diferentes estágios de desenvolvimento. Esses autores observaram que o aumento do grau de maturação de alguns frutos, tais como amora, morango e framboesa, aumenta a capacidade anti-oxidante. Apesar desse aspecto nutricional relevante relacionando grau de maturação e propriedades anti-oxidantes, geralmente o estágio de maturidade do fruto é baseado na cor superficial¹⁰. A composição química do fruto varia naturalmente com o grau de maturação e devido a fatores ambientais⁸. O fator ambiental pode causar danos pré- e pós-colheita pois expõe o fruto à microorganismos, possibilitando um contato entre enzimas e componentes químicos, e até mesmo entre os próprios componentes intra e extracelular, causando reações e possibilitando alterações na composição química do fruto.

Dosunmu & Johnson⁴ avaliaram efeitos da estocagem sobre alterações nos teores de AA. Por outro lado, Lisiewska & Kmiecik⁷ estudaram efeito do aumento da concentração de fertilizantes nitrogenados e mostraram que ocorre uma diminuição no teor de AA.

Estudos sobre a composição de voláteis em alguns frutos tropicais, tais como umbu-cajá (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), araçá-boi (*Eugenia stipitata*) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) foram apresentados por Franco & Shibamoto⁵. O araçá-boi é um fruto redondo com casca amarela, que pode atingir até 12 cm de diâmetro. A parte comestível, uma polpa de cor creme, tem um sabor ácido. Esse fruto da Amazônia também pode ser encontrado no nordeste e tem um potencial econômico porque a árvore cresce facilmente e logo produz. Os frutos têm alta porcentagem de polpa, sabor e aroma atrativos e adequados para fabricação de sucos, sorvetes e doces.

O araçá, que foi um dos frutos empregados no presente estudo, apresenta as mesmas características físicas do araçá-boi porém tem um menor diâmetro.

Parte Experimental

Todos os reagentes utilizados na execução do trabalho tinham grau analítico (PA).

Solução de tiosulfato de sódio: $1,051 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com iodato de potássio.

Solução de iodo: $4,928 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com uma solução padrão de tiosulfato. Essa solução foi mantida em refrigerador.

Solução de ácido ascórbico: $1,087 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ padronizada pelo método iodimétrico.

Em todos os procedimentos envolvendo iodo, usou-se uma solução de amido 1% m / v como indicadora do ponto final da titulação.

Amostras: acerola, araçá e laranja

Os frutos foram colhidos e classificados quanto ao estágio de maturação como verdes, verde-amarelados e amarelos com base na cor superficial dos frutos. Os frutos foram resfriados e o teor de AA foi determinado no mesmo dia da coleta. Os frutos foram seccionados em duas partes, inferior e superior, analisadas separadamente. As polpas contendo as sementes foram pesadas. A extração da fase líquida foi feita por prensagem, seguida de repetidas extrações do bagaço com pequenos volumes de água destilada. Essas extrações foram conduzidas rapidamente para diminuir a oxidação pelo oxigênio presente no ar. No caso das laranjas, extraiu-se e filtrou-se o suco de cada fração, retirando-se uma alíquota para análise posterior.

Procedimento 1: acerola e araçá

Alíquotas de 25,00 mL da solução de iodo foram adicionadas à fase líquida extraída da acerola e do araçá e tituladas por retorno com solução de tiosulfato. Utilizou-se como indicador um volume de 1 mL de solução de amido 0,1% m/v. O teor de vitamina C foi calculado em mg g^{-1} de polpa.

Procedimento 2: laranja

Alíquotas de 25,00 mL de solução de iodo foram adicionadas ao suco de laranja previamente extraído, pesado e filtrado. Titulação por retorno foi feita com solução de tiosulfato e adicionando-se como indicador um volume de 1 mL da solução de amido 0,1% m/v. O teor de vitamina C foi calculado em mg mL^{-1} de suco de laranja. Titulou-se 20 mL de suco de laranja em triplicata. O volume de suco foi produzido a partir de frutos com graus similares de maturação de acordo com avaliação visual.

Resultados e Discussão

Neste trabalho a determinação de AA foi feita aplicando-se uma titulação de retorno titulando-se o excesso de iodo. A concentração de AA foi determinada em cada parte do fruto seccionado, dessa forma, foi possível conhecer a distribuição do AA na parte superior e inferior do fruto.

Analizando-se os dados da [Tabela 1](#) para 13 frutos de araçá percebe-se que há um decréscimo no gradiente de concentração de AA nas partes superior e inferior de

acordo com o grau de maturação. De acordo com a coloração superficial, as amostras foram ordenadas da mais verde para a mais madura. Observa-se uma maior concentração de AA na parte inferior do fruto (C2) e percebe-se quanto mais verde o fruto, maior a diferença de concentração entre as partes superior (C1, parte do fruto ligado ao pedúnculo) e inferior do fruto. Agrupando-se os frutos verdes de 1 a 4 o teor médio de AA é $1,82 \pm 0,17$ mg / g, para os frutos verde-amarelados de 5 a 9, $1,75 \pm 0,28$ mg / g e para os frutos maduros de 10 a 13, $1,56 \pm 0,06$ mg / g evidenciando a variação no teor de AA conforme o grau de maturação. O teor médio de AA por fruto foi calculado com base na massa de cada fruto. Calculando-se o teor de AA para 100 g do fruto, conclui-se que o araçá é uma fonte rica de vitamina C pois situa-se na faixa de 100 - 300 mg / 100 g.

Tabela 1–Teores de AA em 13 frutos de araçá em ordem crescente de maturação, i.e. o fruto 1 é o mais verde e o fruto 13 é o mais maduro (C1: parte superior e C2: parte inferior)

Amostra	C1 mg g ⁻¹	C2 mg g ⁻¹	Diferença %	Massa do fruto, g	Teor médio AA mg g ⁻¹ fruto
1	1,44	2,65	45,7	15,4	2,04
2	1,40	1,97	28,9	20,5	1,68
3	1,52	1,84	17,4	37,8	1,68
4	1,70	2,04	16,7	27,9	1,87
5	1,18	1,39	15,1	22,9	1,28
6	1,66	1,92	13,5	36,2	1,79
7	1,71	1,93	11,4	35,0	1,82
8	1,75	1,97	11,2	25,8	1,86
9	1,92	2,13	9,86	16,8	2,02
10	1,43	1,57	8,92	21,5	1,50
11	1,52	1,64	7,32	30,7	1,58
12	1,50	1,58	5,06	20,2	1,54
13	1,63	1,64	0,21	25,0	1,64

A variação do teor de AA em função do grau de maturação também foi demonstrado para frutos de acerola e laranja ([Tabelas 2 e 3](#)). Os teores médios de AA na parte superior foram $17,7$ mg g⁻¹ e $0,612$ mg L⁻¹ e, na parte inferior, $19,6$ mg g⁻¹ e $0,665$ mg L⁻¹ para acerolas e laranjas, respectivamente.

Tabela 2—Teores de AA em 7 frutos de acerola em ordem crescente de maturação, i.e. o fruto 1 é o mais verde e o fruto 7 é o mais maduro (C1: parte superior e C2: parte inferior)

Amostra	C1 mg g ⁻¹	C2 mg g ⁻¹	Diferença %	Massa do fruto g	Teor de AA mg g ⁻¹ fruto
1	14,2	18,8	24,5	4,95	16,5
2	11,6	15,0	22,7	3,68	13,3
3	6,83	8,35	18,2	3,91	7,59
4	19,1	20,3	5,92	4,12	19,7
5	14,1	14,6	3,35	4,95	14,4
6	16,9	17,3	2,31	3,63	17,1
7	22,1	22,6	2,21	2,57	22,4

Tabela 3—Teores de AA em 5 laranjas em ordem crescente de maturação, i.e. o fruto 1 é o mais verde e o fruto 5 é o mais maduro (C1: parte superior e C2: parte inferior)

Amostra	C1 mg L ⁻¹	C2 mg L ⁻¹	Diferença %	Teor AA mg mL ⁻¹
1	0,546	0,612	10,8	0,579
2	0,612	0,678	9,73	0,645
3	0,546	0,590	7,46	0,568
4	0,634	0,678	6,49	0,656
5	0,722	0,766	5,76	0,744

Deve-se salientar que o uso desse parâmetro como um possível parâmetro de colheita deveria ser complementado pela determinação de outros constituintes químicos visando uma maior avaliação dos possíveis efeitos nutricionais do fruto. Além disso, o aspecto físico, como por exemplo a coloração superficial aqui adotada para avaliar o grau de maturação, sempre terá um forte efeito sobre a comercialização de frutos.

A acerola, tal como esperado, mostrou-se uma fonte rica em AA e a laranja foi caracterizada como uma fonte média (50 - 100 mg AA / 100 g fruto). Todas as titulações apresentaram desvios padrão relativos inferiores a 2% (n = 3).

Existem na literatura estudos sobre o grau de maturação da acerola^{1,9}. Assis et al.¹ mostraram que o teor de AA é máximo em acerola para frutos verdes. No estudo executado por Vendramini & Trugo⁹ diversos componentes orgânicos foram determinados e correlacionados com o grau de maturação dos frutos. Esses estudos além de determinarem um maior número de constituintes, também envolveram a amostragem de um maior número de frutos. Essas correlações não foram avaliadas

no presente estudo para acerola e laranja pois apenas o composto AA foi determinado e trabalhou-se com um número reduzido de frutos.

O estudo desenvolvido com os frutos acerola, araçá e laranja demonstra como o grau de maturação afeta o teor de um constituinte com relevância nutricional. A determinação de outros parâmetros químicos possibilitaria estabelecer qual o momento ideal de colheita. A adoção desse tipo de critério, compatível com a agricultura de precisão, poderia conferir maior valor agregado para frutos tropicais. Como exemplo pode-se citar a colheita de soja que é realizada com base no teor de proteínas existindo até mesmo máquinas de coleta que possibilitam a determinação desse parâmetro no campo.

Conclusão

O trabalho realizado evidenciou uma correlação entre os teores de AA e o grau de maturação de três frutos tropicais, i.e. acerola, araçá e laranja. Sugere-se que parâmetros referentes à composição química poderiam ser adotados para estabelecer o tempo ideal de colheita e, dessa forma, conferir maior valor agregado a frutos tropicais, que eventualmente poderiam até mesmo ser comercializados como alimentos funcionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq e CAPES pelo apoio. R. S. G. A. agradece à Escola Técnica Federal de Sergipe pela licença para realização de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/UFSCar.

Referências Bibliográficas

- 1 ASSIS, S. A. ; LIMA, D. C. ; OLIVEIRA, O. M. M. F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development. *Food Chem.*, v.74, p.133-137, 2001. [[Links](#)]
- 2 CHAMBERS, S. J. ; LAMBERT, N. ; PLUMB, G. W. ; WILLIAMSON, G. Evaluation of the antioxidant properties of a methanolic extract from juice plus fruit and juice plus vegetable (dietary supplements). *Food Chem.*, v.57, p.271-274, 1996. [[Links](#)]
- 3 DAVIS, M. B. ; AUSTIN, J. ; PARTIDGE, D. *Vitamin C: its chemistry and biochemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1991. [[Links](#)]
- 4 DOSUNMU, M. I. ; JOHNSON, E. C. Chemical evaluation of the nutritive value and changes in ascorbic acid content during storage of the fruit of bitter kola (*Garcinia kola*). *Food Chem.*, v.54, p.67-71, 1995. [[Links](#)]
- 5 FRANCO, M. R. ; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some brazilian fruits: umbu-cajá (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), araçá-boi (*Eugenia*

stipitata), and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). *J. Agric. Food Chem.*, v.48, p.1263-1265, 2000. [[Links](#)]

6 GARDENER, P. T. ; WHITE, T. A. C. ; McPHAIL, D. B. ; DUTHIE, G. G. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potencial of fruit juices. *Food Chem.*, v.68, p.471-474, 2000. [[Links](#)]

7 LISIEWSKA, Z. ; KMIECIK, W. Effects of level of nitrogen fertilizer, processing conditions and period of storage of frozen broccoli and cauli flower on vitamin C retention. *Food Chem.*, v.57, p.67-270, 1996. [[Links](#)]

8 MERCADANTE, A. Z. ; AMAYA, D. B. R. ; BRITTON, G. HPLC and mass spectrophotometric analysis of carotenoids from mango. *J. Agric. Food Chem.*, v.45, p.120-123, 1997. [[Links](#)]

9 VENDRAMINI, A. L. ; TRUGO, L. C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia punicifolia* L.) at three stages of maturity. *Food Chem.*, v.71, p.195-198, 2000. [[Links](#)]

10 WANG, S. Y. ; LIN, H. S. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *J. Agric. Food Chem.*, v.48, p.140-146, 2000. [[Links](#)]