

Francisco José Andias Paula

## ANÁLISE ELEMENTAR DE SUMOS E ÁGUAS

### **Dissertação**

Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar



Junho, 2013

Francisco José Andias Paula

## ANÁLISE ELEMENTAR DE SUMOS E ÁGUAS

### **Dissertação**

Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar

Trabalho efectuado sob orientação da  
Prof. Doutora Raquel de Pinho Ferreira Guiné

Trabalho co-orientado pelos  
Prof. Doutora Luísa Paula Gonçalves Oliveira Valente da Cruz Lopes  
Prof. Doutor Armando da Costa Duarte



As doutrinas expressas neste trabalho são da exclusiva responsabilidade do autor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Professora Dr.<sup>a</sup> Raquel P. F. Guiné do Departamento de Indústrias Alimentares da Escola Superior Agrária de Viseu, pela orientação do trabalho e pelo seu interesse e total disponibilidade.

À Professora Dr.<sup>a</sup> Luísa P. G. O. V. C. Lopes do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, pela ajuda e apoio constantes, especialmente durante o trabalho experimental.

Ao Professor Dr. Armando C. Duarte do Departamento de Química da Universidade de Aveiro pelo apoio e pela revisão do trabalho escrito.

À Professora Dr.<sup>a</sup> Anabela O. S. Fragata do Departamento de Gestão, Administração e Turismo da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Lamego pela ajuda no tratamento de dados.

Ao Professor Me. Manuel A. L. Reis do Departamento de Matemática da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu pela ajuda no tratamento de dados e na discussão dos resultados.

Ao Eng. Pedro M. A. L. Silva, Técnico superior do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu pela ajuda e assistência no trabalho experimental.

Ao Eng. José D. Neto da Urfic, S. A.

À Direcção Geral da Urfic, S. A.

À minha família.

## RESUMO

A concentração de seis elementos: Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe foi medida em sessenta e sete amostras de sumos de fruta 100 %, duas amostras de refrigerantes, dez amostras de concentrados de sumos e sete amostras de águas de diluição utilizadas no processamento dos sumos.

As amostras de sumos representam numa perspectiva bastante abrangente o mercado Português de sumos de fruta 100 %. Os refrigerantes concentrados e águas de diluição foram cedidos por duas empresas fabricantes de sumos Portuguesas.

As concentrações elementares foram medidas pelas técnicas de FAAS e GFAAS e foi medido também o grau Brix dos sumos. Os factores: fruta, percentagem de fruta, origem, agricultura, tratamento, embalagem, conservação e processo foram obtidos por informação do fabricante nos rótulos dos produtos e por contacto directo.

Caracterizou-se o mercado em termos da concentração desses elementos e caracterizou-se a sua diluição comparando-a com valores de referência do mercado Europeu.

Mediu-se o grau de associação entre os diversos parâmetros e a concentração final elementar dos sumos e utilizou-se a análise de agrupamentos, a análise de correspondência múltipla e a análise factorial para reestruturar a matriz de dados.

Dos resultados obtidos, os sumos de fruta apresentam a seguinte ordem de grandeza nas suas concentrações elementares: Cd < Cr < Pb < Ni < Zn < Fe. Detectou-se uma forte associação entre a concentração elementar dos sumos de fruta 100 % e a concentração elementar dos concentrados e águas de diluição utilizadas no seu processamento.

**Palavras chave:** sumos de fruta, processamento de sumos, GFAAS, FAAS, análise elementar, análise de alimentos, composição de alimentos.

## ABSTRACT

The concentration of six elements: Cd, Cr, Pb, Ni, Zn and Fe was measured in sixty seven samples of fruit juices 100 %, two samples of soft drinks, ten samples of juice concentrates and seven samples of dilution water, used to process the juice.

The samples of juice represent in a very broad prespective the Portuguese market of fruit juices 100 %. Soft drinks, concentrates and dilution waters were ceded by two Portuguese manufacturers of juice.

The elemental concentrations were measured by FAAS and GFAAS techniques and it was also measured the Brix degree in juices and concentrates. The following factors: fruit, percentage of fruit, origin, agriculture, treatment, packaging, conservation and process were obtained by manufacturer information on product labels and by direct contact.

It was characterized the market in terms of the concentration of these elements and it was also characterized their dilution compared with the reference values for the European market.

The degree of association between various parameters and the final elemental concentration of juices was measured and it was used cluster analysis, multiple correspondence analysis and factor analysis to restructure the data matrix.

From the obtained results, fruit juices showed the following order of magnitude in their elemental concentrations: Cd <Cr <Pb <Ni <Zn <Fe. It was detected a strong association between the elemental concentration of fruit juices 100 % and the elemental concentration of concentrates and the dilution water used in processing.

**Keywords:** fruit juice, juice processing, GFAAS, FAAS, elemental analysis, food analysis, food composition.

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT.....	IV
ÍNDICE GERAL.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ENQUADRAMENTO .....	1
1.2. OBJECTIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. FRUTOS.....	2
2.1.1. TIPOS.....	3
2.1.2. QUALIDADE.....	3
2.1.3. COMPOSIÇÃO .....	4
2.1.4. VARIAÇÕES NA COMPOSIÇÃO .....	6
2.2. PROCESSAMENTO DE SUMOS DE FRUTA .....	8
2.2.1. EXTRACÇÃO .....	9
2.2.2. CONCENTRAÇÃO.....	13
2.2.3. RECONSTITUIÇÃO POR DILUIÇÃO .....	14
2.2.4. SUBPRODUTOS.....	16
2.2.5. PROCESSAMENTO E QUALIDADE .....	16
2.2.6. ÁGUA DE PROCESSAMENTO .....	17
2.3. BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS REFRESCANTES.....	18
2.3.1. SUMOS DE FRUTA .....	19
2.3.2. ADULTERAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA .....	20
2.4. REGULAMENTAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA.....	21
2.4.1. CODEX ALIMENTARIUS.....	22
2.4.2. LEGISLAÇÃO PORTUGUESA.....	22
2.4.3. LEGISLAÇÃO EUROPEIA.....	28
2.5. MERCADO DE SUMOS DE FRUTA .....	28
2.6. QUALIDADE MINERAL DOS SUMOS DE FRUTA.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. AMOSTRAGEM .....	35
3.2. DETERMINAÇÃO DA GRADUAÇÃO BRIX .....	38

3.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	38
3.4. ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA POR ABSORÇÃO ATÓMICA.....	39
3.4.1. ABSORÇÃO ATÓMICA DE CHAMA.....	41
3.4.2. ABSORÇÃO ATÓMICA EM CÂMARA DE GRAFITE.....	43
3.5. MODELO CAUSAL E MATRIZ DE DADOS.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. DESCRIÇÃO DA AMOSTRA.....	49
4.2. INFERÊNCIA.....	55
4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA.....	55
4.2.2. ASSOCIAÇÃO DE VARIÁVEIS I.....	57
4.2.3. CLASSIFICAÇÃO E REDUÇÃO DA DIMENSÃO DOS DADOS.....	61
4.2.4. ASSOCIAÇÃO DE VARIÁVEIS II.....	66
4.2.5. IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRACÇÃO E DILUIÇÃO.....	67
5. CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXO I – MATRIZ DE RESULTADOS.....	77
ANEXO II – NOVAS VARIÁVEIS.....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da maçã. ....	3
Figura 2. Processo de produção de sumos de fruta por extracção .....	12
Figura 3. Processo de produção de concentrados de sumo de fruta.....	14
Figura 4. Processo de produção de sumos de fruta por reconstituição (diluição) de concentrados. ....	15
Figura 5. Consumo de sumos de frutos e néctares em 2009.....	30
Figura 6. Evolução do volume anual de sumos de fruta 100 % vendidos em Portugal. ....	31
Figura 7. Preferências do mercado Português de sumos de fruta 100 % em 2009. ....	32
Figura 8. Preferências do mercado Português de sumos de fruta 100 % e néctares em 2009..	32
Figura 9. Esquema da espectrometria de absorção atómica. ....	41
Figura 10. Esquema da absorção atómica por chama.....	42
Figura 11. Esquema da absorção atómica em câmara de grafite. ....	43
Figura 12. A-Tubo de grafite, B-Esquema da plataforma integrada e colocação da amostra. ....	44
Figura 13. Todas as amostras prontas a analisar, no sistema GFAAS.....	45
Figura 14. Diagrama de Ishikawa da presença de elementos minerais em sumos 100 % por extracção.....	47
Figura 15. Diagrama de Ishikawa da presença de elementos minerais em sumos 100 %, por diluição.....	47
Figura 16. Percentagem de amostras de sumos pelos Países de origem. ....	50
Figura 17. Distribuição do número de amostras de sumos de fruta pela variedade de frutos.....	50
Figura 18. Distribuição de frequência das amostras de sumos de fruta, pelo tipo de embalagem e condições de conservação.....	51
Figura 19. Percentagem de amostras dos sumos de fruta por várias técnicas de processamento. ....	52
Figura 20. Diagrama de extremos e quartis da graduação Brix, evidenciando a sua variação em: sumos, refrigerantes e concentrados.....	53
Figura 21. Diagramas de extremos e quartis dos teores em: Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe das diversas amostras de sumos, refrigerantes concentrados e águas.....	54
Figura 22. Dendrograma da análise de agrupamentos, Ward, distância euclidiana quadrada, do conjunto de variáveis % <i>fruta</i> , dos sumos. ....	62
Figura 23. Representação das variáveis: <i>fruta</i> , <i>origem</i> , <i>agricultura</i> , <i>tratamento</i> , <i>embalagem</i> , <i>conservação</i> e <i>processo</i> , no espaço fase dos componentes. ....	64
Figura 24. Representação das variáveis, teor de elemento mineral em sumos, no espaço fase dos componentes.....	65

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição típica de alguns frutos.....	6
Tabela 2. Produtos de sumos de fruta e suas propriedades básicas. ....	20
Tabela 3. Valores Brix AIJN, a verde frutos e valores incluídos na legislação Portuguesa. ....	27
Tabela 4. Composição, típica de sumos 100 %, por extracção.....	34
Tabela 5. Composição, típica de sumos de fruta 100%, por diluição. ....	34
Tabela 6. Lista das amostras de sumos 100 %, por extracção. ....	36
Tabela 7. Lista das amostras de sumos 100 %, por diluição. ....	37
Tabela 8. Lista das amostras de concentrados e suas águas de diluição. ....	38
Tabela 9. Condições de operação para a determinação do zinco e ferro por FAAS. ....	42
Tabela 10. Programa da câmara de grafite.....	44
Tabela 11. Condições de operação para determinação do cádmio, do crómio, do chumbo e do níquel por GFAAS.....	46
Tabela 12. Esquema da matriz de dados.....	48
Tabela 13. Distribuição de frequência do número de amostras de: sumos, refrigerantes, concentrados e águas de diluição; pelas suas marcas. ....	49
Tabela 14. Teste K-S e Shapiro-Wilk aos teores de elementos minerais em sumos.....	55
Tabela 15. Valor médio e intervalo de confiança a 95 % do teor em elementos minerais, de sumos de fruta 100 % do mercado Português. ....	56
Tabela 16. Teste de Wilcoxon às variáveis <i>Brix sumo</i> e <i>Brix AIJN</i> . ....	57
Tabela 17. Resultados significativos da correlação de Spearman entre o teor mineral de sumos e todas as outras variáveis quantitativas da matriz de dados. ....	58
Tabela 18. Resultados significativos do coeficiente Eta entre o teor mineral de sumos e todas as outras variáveis não quantitativas da matriz de dados.....	58
Tabela 19. Teste K-S e Shapiro-Wilk aos teores minerais de: sumos+refrigerantes, concentrados e águas de diluição.....	59
Tabela 20. Resultados significativos da correlação de Pearson do teor mineral de: sumos+refrigerantes, concentrados e águas de diluição. ....	60
Tabela 21. Matriz de componentes principais extraídos da análise de correspondência múltipla das variáveis: <i>fruta, origem, agricultura, tratamento, embalagem, conservação e processo</i> . ....	63
Tabela 22. Teste de KMO e de esfericidade às variáveis: <i>Cd sumo, Cr sumo, Pb sumo, Ni sumo, Zn sumo e Fe sumo</i> . ....	65
Tabela 23. Matriz de componentes rodada das variáveis: <i>Cd sumo, Cr sumo, Pb sumo, Ni sumo, Zn sumo e Fe sumo</i> . ....	65
Tabela 24. Correlação de Spearman das novas variáveis definidas. ....	66
Tabela 25. Teste de Levene e teste t para as variáveis teor em elementos minerais medidos. ....	67
Tabela 26. Estatística descritiva dos grupos: extracção e diluição da variável <i>processo</i> . ....	68

## GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\alpha$	Nível de significância
a	Absortividade
A	Absorvância
AIJN	Association of the Industry of Juices and Nectars
ANIRSF	Associação Nacional dos Industriais de Refrigerantes e Sumos de Frutos
APE	Associação Empresarial de Portugal
b	Comprimento percorrido pela luz através da amostra
c	Concentração da espécie absorvente
F	Estatística de distribuição F de Fisher-Snedecor
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FAO	Food and Agriculture Organization
FMC	(Food Machinery Corporation) FMC Technologies, Inc.
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
gl	Grau de liberdade
$H_0$	Hipótese nula
$H_1$	Hipótese alternativa
HDPE	High-density polyethylene
HPP	High Pressure Pasteurization
HTST	High Temperature Short Time
$I$	Intensidade da luz transmitida
$I_0$	Intensidade da luz incidente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$\mu$	Média
$\mu_{1/2}$	Mediana
n	Número identificador do produto
N	Número de amostras
p	Valor-p
PET	Poly(ethylene terephthalate)
KMO	Kaiser-Meyer-Olkin
K-S	Kolmogorov-Smirnov
Q,S	Marcas e Empresas anónimas de sumos de fruta 100%
$\sigma$	Desvio padrão
Sig	Significância
Sumo+r	Sumos e refrigerantes
t	Estatística de distribuição t de Student
TP	Thermal Pasteurization
UE	União Europeia
UHT	Ultra High Temperature
UN	United Nations
USDA	United States Department of Agriculture
Uva b	Uva branca
Uva v	Uva vermelha
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization
x	Variável x
Z	Estatística de distribuição normal reduzida

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. ENQUADRAMENTO**

Os elementos minerais são nutrientes que não proporcionam calorias, mas têm uma importância significativa na regulação do metabolismo do corpo humano, sendo habitualmente divididos em dois grupos: macromelementos, como Ca, P, K, Cl, Mg, Na e S necessários em quantidades superiores a 100 mg/dia e microelementos ou oligoelementos, como Fe, Zn, Cu, Se, I, Cr, Mo, Mn, B, Ni, Si, V, incluindo os potencialmente tóxicos F, Pb, Cd, Hg, Al, As, Li, Sn que são necessários em pequenas quantidades inferiores a 100 mg/dia.

Os frutos e vegetais contêm diversos elementos minerais na sua composição, pelo que a sua ingestão pode melhorar a regulação mineral, reduzir as doenças cardiovasculares e o risco de contrair certos tipos de cancro. Também o crescente consumo de sumos de fruta tem sido associado à redução do risco de contrair vários tipos de cancro (Chang et al., 2005) e daí o interesse público nestes produtos. Contudo, a equivalência à fruta fresca, em benefícios para a saúde, tem sido questionada devido ao elevado nível de processamento envolvido na produção de sumos (Baker et al., 2012).

Efectivamente, a fruta e os respectivos sumos são importantes fontes de nutrientes minerais na alimentação humana, mas de que maneira o processamento industrial altera a qualidade nutricional mineral expectável dos sumos de fruta?

## **1.2. OBJECTIVOS**

O principal objectivo deste trabalho é fazer uma caracterização microelementar dos sumos de fruta 100 %, disponíveis no mercado Português, e correlacioná-la com variáveis associadas à sua produção, como por exemplo o teor de elementos minerais dos concentrados de sumos e águas de diluição, utilizados no fabrico.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. FRUTOS

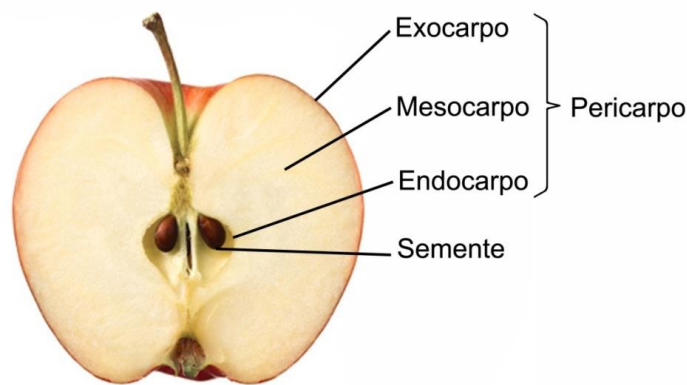
Os alimentos de origem vegetal são normalmente divididos em três grupos: as sementes, incluindo cereais, os frutos secos e o grupo combinado de frutos e legumes.

Do ponto de vista da indústria do seu processamento, os frutos são a parte sumarenta que contém as sementes das plantas. Apesar de em geral haver uma concepção definida do que são frutos e legumes, por vezes torna-se difícil a sua distinção, como acontece por exemplo no caso do tomate, em que há alguma ambiguidade, sendo este considerado um fruto em termos botânicos, mas estando generalizado como legume (Bender, 2005).

De uma forma geral o processo de fertilização das flores inicia o desenvolvimento dos frutos. Os tecidos do ovário, as flores, sofrem uma série de transformações complexas iniciando um processo de crescimento acompanhado de modificação de cores e sabores dando origem ao pericarpo que é constituído por três camadas: o exocarpo que é a camada exterior do fruto, membranosa e fibrosa, pode ser lisa, rugosa ou espinhosa, vulgarmente designada por casca, o mesocarpo que é a camada suculenta intermédia por baixo do exocarpo, é normalmente a parte comestível do fruto, onde se concentra o sumo e o endocarpo que é a camada mais interior normalmente mais rígida que rodeia o ovário ou contem as sementes (Figura 1).

Contudo existem muitas variações na aparência e na consistência e composição destas camadas, características de cada tipo de fruta. Por exemplo enquanto no pêssigo o fruto é confinado ao ovário, nas maçãs inclui ovário e receptáculo, por outro lado o morango é um agregado de pequenas frutas em que a capa exterior é a parede do ovário onde estão embebidas as sementes, o ananás é o desenvolvimento de uma inflorescência e nos citrinos o endocarpo está dividido em segmentos contendo vesículas de sumo (Spjut, 2012).

Enfim todas as variedades de frutos partem do mesmo esquema básico das três camadas, derivando de uma ou outra forma em direcção a características próprias, dando origem a diversos tipos de frutos numa ampla gama de estruturas anatómicas vegetais, cuja fisiologia e bioquímica devem ser tidas em consideração, com as suas particularidades, na perspectiva do seu processamento.



**Figura 1.** Estrutura da maçã (Spjut, 2012).

### 2.1.1. TIPOS

Os frutos podem ser classificados segundo diversos critérios. Uma classificação geral dos frutos, do ponto de vista botânico, é feita com base no número de ovários e no número de flores envolvidas na sua formação, contudo na indústria de processamento de frutos é usual classificá-los pela sua região de cultivo, em três grupos (Pennington e Fisher, 2009):

- 1) Frutos de zonas temperadas;
  - a) Frutos tipo pomo; maçã, pêra,
  - b) Frutos de caroço; pêssego, cereja, nectarina,
  - c) Pequenos frutos e bagas; uva, framboesa, amora, arando,
- 2) Frutos subtropicais;
  - a) Cítrinos; laranja, limão, toranja, tangerina,
  - b) Não cítrinos; abacate, kiwi, romã,
- 3) Frutos tropicais;
  - a) Grandes; Manga, banana, papaia, ananás,
  - b) Pequenos; Goiaba, Líchia, maracujá.

### 2.1.2. QUALIDADE

Do ponto de vista biológico a principal função dos frutos é proteger a semente em desenvolvimento. Para além disso, também servem como leito para a sua

germinação e como agentes facilitadores da sua dispersão, mantendo-se fechados sobre a semente pelo menos até ao seu amadurecimento.

Muitos frutos apresentam-se numa variedade atractiva de cores, formas, odores e sabores de maneira a estimular o seu consumo por diversos animais. São constituídos por inúmeras substâncias nutritivas, pelo que vários animais aproveitam essa matéria para a sua alimentação, acabando por depositar as sementes noutras paragens após passarem pelo seu aparelho digestivo.

As propriedades organolépticas e nutricionais dos frutos são responsáveis pelo seu valor comercial.

A qualidade dos frutos considerados como produtos destinados ao seu consumo imediato é o conjunto dos atributos que podem ser classificados da seguinte forma (Almeida, 2005):

- 1) Atributos externos – Aqueles que são imediatamente observados na presença do produto e apercebidos pelos sentidos: aparência, sensação táctil, defeitos visuais,
- 2) Atributos internos – São normalmente percebidos quando o produto é cortado ou consumido mastigando: odor, gosto, textura,
- 3) Atributos ocultos – São os mais difíceis de avaliar pelo consumidor: salubridade e valor nutritivo.

### **2.1.3. COMPOSIÇÃO**

Os frutos sempre fizeram parte da dieta humana e são importantes fontes de nutrientes. O guia alimentar USDA - MyPlate recomenda a ingestão de duas porções de frutos frescos, ou sumo de fruta 100 %, por dia para um homem com idade entre dezanove e trinta anos (USDA, 2011).

As pessoas que ingerem mais frutos e vegetais como parte de uma dieta saudável reduzem o risco de contrair algumas doenças crónicas como o cancro e doenças cardiovasculares. Os frutos fornecem também nutrientes vitais para a saúde e manutenção do corpo humano, estando o seu consumo sempre ligado inexoravelmente ao bem-estar. Os frutos adicionam variedade, cor, sabor e aroma à dieta humana, sendo quase todos bastante sumarentos e com sabor agradável tornando-se

importantes, principalmente porque são fontes de água, hidratos de carbono, fibras dietéticas, vitaminas e minerais. Estes alimentos desempenham um importante papel no equilíbrio da dieta, especialmente porque a sua composição difere significativamente dos outros alimentos e porque contêm nutrientes essenciais que não são sintetizados pelo corpo humano. O valor nutritivo da fruta é determinado pela sua composição química (Duyn e Pivonka, 2000) (Tabela 1).

A água é o componente mais abundante, representando mais de 80% na maioria dos frutos frescos, maduros, acabados de colher.

Os frutos contêm tipicamente 10-25 % de hidratos de carbono, que incluem polissacarídeos (amido, celulose, hemicelulose, substâncias pécnicas), dissacarídeos (sacarose, frutose) e monossacarídeos (glicose). A frutose, sacarose e glicose são os açúcares mais importantes dos frutos, e a sua quantidade aumenta durante o amadurecimento, como produtos da hidrólise do amido.

Fibras dietéticas são as substâncias estruturais das células vegetais que resistem ao ataque das enzimas digestivas, e que incluem os polissacarídeos estruturais das paredes celulares (hemicelulose, lenhina e substâncias pécnicas) da casca e das sementes do fruto. O conteúdo em fibra dietética dos frutos frescos encontra-se geralmente entre 0,7 % e 4,7 % mas pode ser inferior se a fruta for descascada.

As proteínas representam menos de 1,5 % dos frutos e o seu conteúdo lipídico fica abaixo de 1 % em gorduras e ácidos gordos como o ácido linoleico.

Os frutos são importantes fontes de certas vitaminas, especialmente vitamina A e vitamina C (Wall, 2006).

Os frutos são também importantes fontes de diversos elementos minerais, podendo variar consideravelmente o seu conteúdo com a composição do solo de cultivo (Tangahu et al., 2011). Dentre eles os mais abundantes são o potássio, que se encontra combinado com vários ácidos orgânicos, seguido do cálcio que se encontra nas substâncias pécnicas da parede celular, o magnésio nas moléculas de clorofila e ainda o fósforo, que é constituinte das proteínas citoplasmáticas e nucleares desempenhando um papel importante no metabolismo dos hidratos de carbono. Em geral os elementos minerais contribuem de uma maneira destacada para a qualidade dos frutos e produtos derivados dos mesmos, inclusive nas suas propriedades organolépticas (Pennington e Fisher, 2010).

**Tabela 1.** Composição típica de alguns frutos (USDA, 2012).

Composição por 100g	MAÇÃ	LARANJA	ANANÁS
Água (g)	85,56	86,75	86,00
Hidratos de carbono (g)	13,81	11,75	13,12
Açúcares (g)	10,39	9,35	9,85
Fibras dietéticas (g)	2,4	2,4	1,4
Proteínas (g)	0,26	0,94	0,54
Lípidos (g)	0,17	0,12	0,12
Vitamina C (mg)	4,6	53,2	47,8
Potássio (mg)	107	181	109
Cálcio (mg)	6	40	13
Ferro (mg)	0,12	0,10	0,29

#### 2.1.4. VARIAÇÕES NA COMPOSIÇÃO

A composição dos frutos, ou seja o seu valor nutritivo, varia de acordo com diversos factores, que podem ser classificados em pré-colheita, colheita ou pós colheita. Os primeiros são factores que intervêm nos frutos quando ainda estão ligados à árvore, antes de serem colhidos enquanto os segundos são os que intervêm durante a colheita. Após o fruto ser separado da planta, e portanto privado da sua fonte de hidratos de carbono, água e nutrientes, a sua qualidade pode ser mantida mas não melhorada. Os terceiros, os factores pós-colheita estão relacionados com a preservação da qualidade dos frutos colhidos até ao momento do seu processamento (United Nations, 2007).

- 1) Factores pré-colheita:
  - a) Genética – A acumulação e transformação de componentes minerais dos frutos é largamente determinada pelo genótipo da cultivar ou enxertia.
  - b) Clima – A temperatura, a luz, o vento, a chuva, a duração e intensidade da luz afectam significativamente a concentração vitamínica e, por outro lado, a temperatura influencia a taxa de respiração da planta afectando a captação de elementos minerais.
  - c) Cultivo – O tipo de solo, os nutrientes do solo, a adição de fertilizantes ou o controlo de pragas afectam o conteúdo mineral da fruta. Também a rega, a poda e o desbaste podem influenciar a composição nutricional por alteração da quantidade colhida e do tamanho dos frutos (Léchaudel e Joas, 2007).

2) Factores resultantes da colheita:

a) Amadurecimento – É acompanhado de alterações importantes no sabor, textura, consistência estrutural e composição dos frutos. Durante este processo os frutos ligados à árvore, aumentam o conteúdo de açúcares, reduzem a acidez, desenvolvem um aroma mais intenso e alteram a cor para amarelo devido à perda de clorofila.

O amadurecimento também pode ocorrer após a colheita, sendo necessário colher na altura certa já que o amadurecimento pleno só é possível se a fruta já alcançou antes da colheita a maturação fisiológica adequada. O grau de amadurecimento da fruta no momento da colheita é um dos principais factores que afecta a qualidade dos frutos quanto à sua composição e que vai condicionar o seu tempo de armazenagem.

b) Operação – De forma a minimizar a deterioração física infligida aos frutos pelas operações da colheita e manuseamento subsequentes os frutos são colhidos, não quando estão maduros, mas sim quando atingem a maturação fisiológica plena ou seja quando alcançam o seu tamanho máximo e o início do processo de amadurecimento.

A operação da colheita manual ou mecânica pode ter grande impacto na qualidade da fruta colhida, podendo deteriorar mecanicamente a fruta, produzindo lesões que aumentam reacções degradativas e perda de nutrientes. Assim, é fundamental a escolha do método adequado para cada tipo de fruta e seu estado de amadurecimento.

A altura certa para efectuar a colheita é escolhida, tendo em conta vários aspectos: grau de amadurecimento dos frutos, variedade da fruta, localização, condições climatéricas, facilidade de remoção da árvore e destino da fruta (Echeverria et al., 2002).

3) Factores pós-colheita.

Depois de colhida a fruta, os seus tecidos vegetais continuam a amadurecer, os frutos continuam a respirar e entram em degradação, perdendo valor nutricional, perdendo qualidades organolépticas e apresentando odor desagradável devido ao crescimento e actividade de microorganismos. Danos físicos, actividade enzimática, acção de insectos e roedores, mudanças de temperatura, condições climatéricas e o efeito do oxigénio e da luz contribuem para este processo de degradação.

Finalmente ocorre senescência a um ritmo acelerado devido ao aumento da produção de etileno. Depois de colhida, a fruta torna-se muito vulnerável à deterioração. O processamento assegura a sua conservação e/ou apresentação de forma adequada ao mercado de consumo (Kader, 2002).

Existem diversos métodos de processamento para a conservação dos frutos permitindo o seu consumo em alturas em que não se dispõe deles em estado fresco, que normalmente incluem técnicas de armazenamento a baixas temperaturas e eventualmente atmosfera controlada e tratamentos químicos.

Outras técnicas de processamento podem alterar as características da fruta até ao ponto em que o produto obtido não se parece com fruta fresca, mantendo contudo o valor nutritivo de alguns, senão todos, os seus componentes principais. A conservação de frutos pode ser feita processando-os em diversos produtos como por exemplo sumos de fruta.

## **2.2. PROCESSAMENTO DE SUMOS DE FRUTA**

Os frutos são sistemas vivos complexos, depois do amadurecimento ocorrem diversas reacções de deterioração que é necessário minimizar. Com o processamento consegue-se preservar algumas qualidades, melhorar outras e prolongar o seu tempo de vida para o consumo.

Todos os frutos podem ser processados numa grande variedade de produtos, dependendo os métodos de processamento, da estrutura dos frutos e da porção comestível, originando diversos produtos, tais como frutos enlatados, frutos secos, frutos congelados, polpas, purés doces e sumos de fruta.

O sumo é o líquido naturalmente contido no tecido dos frutos, que é obtido por espremedura ou trituração mecânica, resultando um líquido com polpa. A polpa é o conteúdo membranoso das células do endocarpo do fruto, e contém normalmente membranas muito finas, de cor variável dependendo das espécies e grau de amadurecimento. Usualmente a polpa apresenta a cor da casca do fruto e pode, ser removida do sumo por filtração (Bevelacqua et al., 2011).

Os sumos podem ser classificados de diversas formas:

- 1) Sem polpa, clarificados ou não clarificados,
- 2) Com polpa, polpas e purés,

ou também;

- 1) Sumo natural – Obtido de um único fruto,
- 2) Sumos misturados – Obtidos pela mistura de dois ou vários sumos de diferentes frutos,

ou ainda;

- 1) Sumos concentrados – Obtidos pela remoção da maior parte do seu conteúdo de água, por evaporação em vácuo ou congelação fraccional.
- 2) Sumos reconstituídos – Obtidos pela diluição de sumos concentrados de modo a obter o sumo com as características originais.

Os frutos mais relevantes para processamento em sumo são os citrinos (especialmente a laranja), a maçã, a uva, pequenas bagas (em menor quantidade) e os frutos tropicais, entre ao quais o ananás, a manga, o maracujá e a goiaba.

### **2.2.1. EXTRACÇÃO**

Uma vez entregue a fruta para processamento, inicia-se uma série de operações executadas o mais rapidamente possível, para prevenir oxidações pela presença natural de enzimas, até à obtenção do sumo embalado (Figura 2):

#### **1) Recepção**

Nesta fase a fruta é descarregada, lavada, inspeccionada e classificada, existindo várias possibilidades de realizar estas operações.

Na descarga a fruta sai do sistema de transporte e é ensilada ou descarregada directamente para tanques de flutuação, para minimizar lesões físicas, onde é pré-lavada, sendo depois transportada por passadeiras de malha ou rolos onde é inspeccionada sendo sempre retirada a fruta estragada bem como as substâncias estranhas para evitar contaminações.

A lavagem remove o solo, os microorganismos e os resíduos de pesticidas presentes na superfície da fruta, e é feita com água e soluções aquosas de produtos químicos adequados, agentes de limpeza e/ou cloro (geralmente 100-150 mg/L) aplicadas por spray a alta pressão com escovas rotativas, por vibração, jactos de ar e imersão em água quente a 50 °C. No final da operação de lavagem a fruta é sempre passada por um tanque com água limpa (Sapers, 2001).

Nesta fase a fruta é também classificada e loteada, tendo por base critérios organolépticos e estado de maturação, tamanho ou peso, firmeza da textura e cor.

## 2) Preparação

Algumas frutas têm de ser descascadas, cortadas ou descaroçadas, operações estas que podem ser efectuadas mecanicamente ou em alternativa manualmente, ou ainda, no caso de descasque, por via química usando hidróxido de sódio.

## 3) Extração

A extração consiste na separação da maioria da parte líquida, água e sólidos solúveis da fruta, e é feita por diferentes processos, em função do tipo de fruta e do produto final pretendido (Bates et al., 2001):

### a) Citrinos

A extração de sumo de laranja é baseada na remoção do sumo disponível, aproximadamente 50 % em peso numa laranja. O tipo de extractor mais utilizado industrialmente é o FMC, que utiliza dois cones, um superior outro inferior, contendo um conjunto de garras que se cerram e entrelaçam. O sumo é extraído fruto a fruto inteiro por esmagamento entre os dois cones com garras, dando-se um corte na casca no centro do cone inferior por onde sai o sumo. Este segue para o interior de um tubo oco contendo orifícios que permitem a recolha do sumo contendo polpa.

### b) Pomos, frutos de caroço e bagas

Estes tipos de frutos são triturados num moinho rotativo de lâminas ou martelos de barras de aço inox, rodando num eixo comum, a alta velocidade. Em ambos os casos, obtém-se uma mistura de sumo com polpa.

## 4) Clarificação

À mistura de sumo e polpa obtida anteriormente são removidos sólidos, como sementes, casca e polpa, em vários passos e possivelmente com tratamento enzimático. Primeiramente o sumo é peneirado para remoção de sólidos de maiores dimensões.

Depois pode ser feita a sua despectinização adicionando, em condições adequadas, uma enzima pectinolítica que vai catalisar a destruição das cadeias poliméricas das substâncias pécticas (polissacarídeos estruturais da lamela média e as paredes primárias) das células dos tecidos dos frutos.

Seguidamente o sumo pode ser decantado, centrifugado ou filtrado com prensa hidráulica, prensa de pistão horizontal, sacos filtrantes, prensa em cinta ou prensa em parafuso. Esta operação dá origem a um soro líquido mais ou menos claro dependendo do processo utilizado (Singh e Gupta, 2004).

#### 5) Pasteurização

O sumo geralmente é pasteurizado aquecendo-o a 63 °C, durante 30 minutos, mas também pode ser a 72 °C durante 15 segundos (HTST) ou a temperatura superior a 121 °C durante 0,1 segundos (UHT). O sumo pasteurizado tem um tempo de prateleira de 21 dias, à temperatura de refrigeração 0-6 °C. Porém, tratado com um conservante químico (por exemplo dióxido de enxofre, a 100 ppm) pode alcançar-se um tempo de prateleira de 3 meses nas mesmas condições (Bhattacharjee et al., 2011; Lee e Coats, 2003).

#### 6) Embalagem

A função da embalagem é retardar e prevenir a perda de qualidade do sumo, contendo-o adequadamente e protegendo-o da contaminação ambiental. Esta contém também informação ao consumidor e ajuda a vender o produto.

O sumo é geralmente embalado assepticamente à temperatura de pasteurização (63-72 °C) em garrafas de PET, HDPE ou em embalagens cartonadas Pure Pack previamente esterilizadas em linhas de enchimento automáticas, em ambiente hermético, sem contacto com o oxigénio atmosférico ou qualquer fonte de contaminação (Ros et al., 2007).

As embalagens de plástico são mais leves do que as de vidro, contudo são permeáveis ao oxigénio atmosférico. Os sumos frescos têm geralmente um tempo de prateleira de 3 meses quando mantidos à temperatura de refrigeração entre 0-6 °C.



**Figura 2.** Processo de produção de sumos de fruta por extracção, (ANIRSF, 2007; Bates et al.2001) .

## 2.2.2. CONCENTRAÇÃO

A concentração do sumo é feita por evaporação parcial da água do sumo pasteurizado obtido por extracção, reduzindo o volume e conseqüentemente o custo de armazenagem e transporte, (Figura 3).

A fruta e os sumos de fruta são apreciados pelos seus componentes voláteis produzidos durante o amadurecimento, e por isso a conservação destes componentes durante todas as fases do processamento da fruta é importante. Contudo a maioria deles tem pontos de ebulição inferiores ao da água, ou seja vão-se perder durante a evaporação, sendo necessário removê-los previamente do sumo antes da evaporação, de modo a poderem ser reintroduzidos no concentrado final obtido.

Existem muitas variedades de evaporadores e instalações para fazer a concentração: concentradores de recirculação de passagem-simples, multipratos ou efeito múltiplo a vácuo e eventualmente combinando outros efeitos: osmose inversa e filtração tangencial por membrana (Keshani et al., 2010).

Os sólidos solúveis dum sumo são expressos em termos do seu teor em açúcar, a sua graduação Brix. O grau Brix ( $^{\circ}\text{Bx}$ ) é o conteúdo de açúcar de uma solução aquosa, sendo que um grau Brix corresponde a 1 g de sacarose por cada 100g de solução aquosa, à temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$ .

A percentagem de sólidos solúveis, expressa em graus Brix, de um sumo de laranja varia normalmente entre 8-15  $^{\circ}\text{Bx}$  enquanto um concentrado de sumo de laranja tem geralmente 60-65  $^{\circ}\text{Bx}$ .

Os sumos de fruta podem ser concentrados facilmente a 50  $^{\circ}\text{Bx}$  e posteriormente refrigerados, sendo preservados pelo frio para transporte e armazenamento.

Este processo separa os componentes voláteis e a água dos sumos, obtendo essências e concentrados dos sumos de fruta. Estes concentrados podem posteriormente ser usados para reconstituir os sumos, por adição da mesma quantidade de água que foi evaporada, obtendo-se um sumo com características idênticas ao sumo originalmente extraído (Mobhammer et al., 2006).



**Figura 3.** Processo de produção de concentrados de sumo de fruta, (ANIRSF, 2007; Bates et al., 2001).

### 2.2.3. RECONSTITUIÇÃO POR DILUIÇÃO

Partindo dos concentrados de sumo de fruta faz-se a sua diluição com água de forma a reconstituir as características originais do sumo (Figura 4). O concentrado é primeiramente descongelado, controlando a temperatura para evitar o crescimento microbiano, sendo depois misturado com água a 2-3 °C e nessa fase podem ser adicionadas essências e polpas da fruta correspondente para realçarem o sabor, o aroma e a textura do sumo. Há a preocupação de que a água de diluição a adicionar seja própria para consumo humano e de qualidade adequada.

Podem combinar-se diversos sabores por mistura de diversos sumos e o sumo assim obtido por reconstituição de concentrado é pasteurizado e embalado (Ashurst, 2005).

No passado os sumos reconstituídos eram pasteurizados e engarrafados em garrafas de vidro ou pacotes cartonados e refrigerados, e tinham um tempo de prateleira muito limitado. Mais recentemente, são geralmente embalados pelo processo asséptico Tetra Pack em vários tamanhos de embalagens, sendo o seu tempo de prateleira, à temperatura ambiente, de 12 meses.

O embalamento asséptico é uma tecnologia em que o produto é pasteurizado e logo embalado em recipientes estéreis que se fecham hermeticamente. O sistema Tetra Pak pasteuriza o sumo e de seguida arrefece-o para encher as embalagens, que são de cartão, alumínio e plástico laminado, previamente esterilizadas com uma solução quente de peróxido de hidrogénio. Por fim estas são seladas.



**Figura 4.** Processo de produção de sumos de fruta por reconstituição (diluição) de concentrados (ANIRSF, 2007; Bates et al., 2001).

#### **2.2.4. SUBPRODUTOS**

Vários subprodutos são obtidos do processamento dos sumos de fruta destinados à indústria das bebidas não alcoólicas refrescantes, como por exemplo: polpas de frutos, purés de frutos ou essências de frutos, as quais entram na composição de diversas bebidas (águas com sabores, refrigerantes, etc.) (Djilas et al., 2009).

#### **2.2.5. PROCESSAMENTO E QUALIDADE**

Logo que os frutos são colhidos, começa a deterioração da qualidade nutricional e os nutrientes perdem-se por operações de processamento, sensibilidade dos nutrientes ao pH, oxigénio, luz, calor e ainda por acção enzimática.

O processamento implica necessariamente alterações estruturais importantes e, conseqüentemente alterações organolépticas. Contudo, a qualidade dos produtos obtidos pelo processamento depende em grande parte da qualidade dos frutos frescos no início do seu processamento.

A vitamina C é provavelmente o componente mais instável, sendo prontamente oxidado por muitos processos não enzimáticos. As principais causas de destruição da vitamina C em sumos engarrafados são a oxidação pelo ar residual da embalagem, a decomposição anaeróbica e ainda por efeito da luz e do aquecimento. Efectivamente, o uso de técnicas inadequadas de processamento pode provocar perdas consideráveis no ácido ascórbico naturalmente presente na fruta fresca. Esta vitamina destrói-se facilmente por oxidação especialmente em presença de certas enzimas e iões metálicos. Quando a fruta se descasca ou se macera, a vitamina pode oxidar em presença de oxigénio gasoso e enzimas oxidantes. Por essa razão, geralmente o conteúdo vitamínico das bebidas de fruta é inferior ao da fruta original (Ribeiro, 2009).

O sabor dos sumos de laranja deteriora-se muito rapidamente à medida que a temperatura sobe, já que o processamento térmico tem um efeito adverso na qualidade dos sumos originando um tom acastanhado associado a produtos de reacções do tipo Maillard envolvendo açúcares e aminoácidos.

Para os sumos em contacto com embalagem contendo metais aumenta o seu conteúdo em metais pesados, como estanho, chumbo, ferro e alumínio. Certos pigmentos podem oxidar-se resultando em perda de cor. Por exemplo, os carotenóides são altamente sensíveis ao oxigénio e à luz particularmente na presença de metais

como o ferro, cobre e manganésio. A presença excessiva de iões metálicos como o ferro e o cobre pode causar turbidez do sumo. Fontes destes metais podem ser casualmente tubos corroídos ou acessórios ou ainda a presença de ferramentas metálicas nos tanques onde flui o sumo (Nogueira et al., 2007).

O conteúdo em fibra dietética é afectado por alguns métodos ou etapas de processamento como o descasque ou a extracção do sumo, e também pelo cultivar e práticas hortofrutícolas.

Os componentes voláteis do aroma da fruta são geralmente recuperados removendo-os por uma evaporação parcial de sumo fresco antes das operações de clarificação e/ou concentração, sendo readicionados ao sumo.

O valor nutritivo do sumo de fruta depende principalmente do tipo de fruta utilizado, dos métodos de processamento e do grau de diluição (Cisse et al., 2005; Fernandes et al., 2011; Nienaber e Shellhammer, 2005).

#### **2.2.6. ÁGUA DE PROCESSAMENTO**

A indústria de processamento de frutos utiliza água, com várias finalidades: para a preparação da fruta (lavagem, transporte), para incorporar aos sumos (diluição de concentrados de sumos de fruta), para os equipamentos (caldeiras, refrigeradores) e para o embalamento.

A água é o ingrediente que entra em maior quantidade na produção do sumo reconstituído a partir do concentrado de sumo, correspondendo a 80-85 % do produto final. A qualidade da água utilizada nessa reconstituição influencia significativamente a qualidade do sumo obtido, pelo que a qualidade da água adicionada ao concentrado deveria ser idêntica à da água retirada por evaporação, ou seja destilada. Porém, isso não é economicamente viável.

A água usada nas operações de fabrico dos sumos é normalmente proveniente do abastecimento municipal ou de furos e necessita de um tratamento para conseguir reconstituir sumos de boa qualidade.

Usar a água da rede municipal, exige um investimento mínimo, o fornecimento é habitualmente seguro e as suas características pouco variáveis. Contudo, o seu preço é elevado e nem sempre está disponível no local de fabricação.

Com o objectivo de minimizar a deterioração durante o transporte, muitas fábricas dedicadas ao processamento de frutos situam-se junto às áreas de cultivo, as quais por sua vez geralmente se situam em zonas remotas onde é necessário recorrer a cursos fluviais, a fontes e a poços para obter água.

A água desta proveniência tem de ser tratada adequadamente para o seu uso industrial. A água dos rios é a que apresenta uma composição mais variável e é a que exige uma maior sequência de tratamento. Poucas vezes se pode utilizar a água tal como se capta, embora a de alguns furos artesianos e fontes possa reunir aparentemente as condições adequadas, mesmo que não contenha substâncias nocivas, e geralmente no mínimo, necessitam de ajuste do pH e estabilização biológica.

Por vezes a menos que a fonte seja caudalosa é necessário armazenar a água, para manter a sua disponibilidade.

As características básicas para a água poder ser utilizada no processamento da fruta são: baixo teor de sólidos em suspensão, baixo teor de compostos que conferem sabores ou odores como compostos clorados, iões metálicos, sais e todo o tipo de microrganismos, ou seja os requisitos mínimos da WHO, para a água potável (WHO, 2011). Contudo, para ter uma qualidade satisfatória para este processo a água deve ser potável, livre de contaminações especialmente cloro, sulfitos e ferro, deve ser macia, já que a dura contém carbonato de cálcio que pode reagir com os componentes do aroma e sabor.

Estes requisitos geralmente implicam um tratamento da água que passa pelo amaciamento, precipitando sólidos dissolvidos (floculação, sedimentação), neutralização, desinfecção com UV ou ozono, remoção de sulfitos, filtração com areia e remoção de cloro residual por filtração com carvão activo.

Em Portugal a água potável tem de estar conforme o Decreto-Lei nº 306/2007, mas o facto de a água estar conforme este Decreto-Lei não quer necessariamente dizer que reúna as melhores condições para a fabricação de sumos de fruta. Por vezes o fabricante efectua tratamentos suplementares para conseguir a água naquelas que considera serem as melhores condições para ser utilizada como matéria-prima.

### **2.3. BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS REFRESCANTES**

Os sumos de fruta e os refrigerantes são populares e consumidos em todo o mundo, inclusive em países menos desenvolvidos.

Geralmente apresentam-se ao consumidor em prateleiras vizinhas e por vezes até misturados no grupo de bebidas não alcoólicas. Podem ser comercializados em quase todas as formas possíveis de embalagens conhecidas: garrafas de plástico ou vidro, latas, pacotes de papel laminado e bolsas.

As bebidas refrigerantes são à base de água que perfaz cerca de 90% da sua constituição, sendo por isso a sua principal função hidratar. Na sua maioria estas bebidas são carbonatadas com dióxido de carbono, e são exemplos as bebidas de extractos de frutas, colas, bebidas à base de chá, água tônica, bebidas energéticas, águas aromatizadas, bebidas suplementadas com vitaminas ou sais minerais e bebidas isotónicas.

Nas formulações iniciais estas bebidas copiavam a composição dos sumos de fruta em açúcar (cerca de 10-11 %) e acidez (de 0,3-0,5 % em ácido cítrico), sendo ainda adicionados sabores, corantes, conservantes químicos e dióxido de carbono. Deste modo o fabricante conseguia uma bebida do tipo limonada.

Com a adição de 5-10 % de sumo de fruta conseguia-se um efeito agradável em sabor e aparência, obtendo-se assim as bebidas de frutos.

Ao longo do tempo, vários outros ingredientes foram adicionados incluindo vitaminas, minerais agentes de turvação e extractos de plantas.

Actualmente o processo de fabrico destes produtos passa por fabricar em primeiro lugar um xarope ou concentrado, com a formulação indicada, o qual depois é diluído com água carbonatada (Emmins, 1991).

Estas bebidas refrigerantes, embora apresentadas de maneira semelhante, são diferentes dos sumos de fruta, quer no que respeita ao processamento ou em termos de características finais.

### **2.3.1. SUMOS DE FRUTA**

De uma forma geral, os sumos de fruta são produtos que se apresentam ao consumidor em três categorias principais: sumo puro, sumo de concentrado e néctar (Tabela 2).

Os sumos puros são obtidos directamente do processamento da fruta ou seja diz-se vulgarmente que são obtidos da fruta espremida.

O sumo obtido de concentrado indica que este foi previamente, parcialmente desidratado e mais tarde reconstituído com a mesma quantidade de água.

Os néctares são feitos de sumo e puré ou polpa de fruta aos quais é adicionada água e açúcar.

**Tabela 2.** Produtos de sumos de fruta e suas propriedades básicas.

DESIGNAÇÃO	CONTEÚDO EM FRUTA	ADIÇÃO DE AÇUCAR	PASTEURIZAÇÃO	CONSERVAÇÃO	
				TEMPERATURA	PRAZO VALIDADE
SUMO PURO	100 %	Não	Sim	Refrigeração	3 a 4 meses
	100 %	Não	Sim	Temperatura ambiente	12 meses
SUMO DE CONCENTRADO	100 %	Autorizada com indicação no rótulo	Sim	Refrigeração	3 a 4 meses
	100 %	Autorizada com indicação no rótulo	Sim	Temperatura ambiente	12 meses
NÉCTAR	25 a 50 % mínimo	Autorizada com indicação no rótulo	Sim	Refrigeração	3 a 4 meses
	25 a 50 % mínimo	Autorizada com indicação no rótulo	Sim	Temperatura ambiente	12 meses

O teor em fruta é o conteúdo (% v/v) em sumo de fruta original, e a designação sumo 100 % indica que o sumo é obtido directamente da fruta sem diluição, ou por reconstituição de concentrado de sumo, diluindo-o até a concentração inicial do sumo donde proveio. Estes produtos apresentam-se no mercado contendo apenas um fruto ou misturas de dois ou vários frutos.

### 2.3.2. ADULTERAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA

O desenvolvimento dos sistemas de separação oferece uma grande variedade de componentes e subprodutos de sumos de fruta que se modificam e voltam a reunir, sendo a concentração um exemplo típico deste procedimento.

O fabricante dispõe de uma série de possibilidades, desde o adoçamento ou desacidificação, podendo adicionar extractos da casca dos frutos para aromatizar, fazer a diluição do sumo utilizando água de lavagem de polpa ou adicionar-lhe polpa de sumo para dar corpo, adicionar essências para aromatizar, açúcar, água, tudo isto para obter um produto similar ao sumo.

A adição de quantidades excessivas de águas de lavagem de polpa aos sumos de citrinos tornou-se um lugar-comum apesar de ser proibida em alguns países, assim

como a adição de substitutos químicos mais baratos ou a mistura de sumos mais baratos, em substituição do produto genuíno.

A adulteração dos sumos de laranja e maçã tornou-se atractiva nos anos oitenta e noventa devido à diferença de preços entre os concentrados de sumo e a sacarose, motivando a sua substituição por sacarose ou açúcares provenientes de diversas fontes.

A elaboração de sumos artificiais obriga a desenvolver técnicas de detecção da adulteração de sumos de fruta.

A Alemanha e a França normalizaram os atributos detectáveis dos sumos, ou seja os parâmetros analíticos a que os sumos devem obedecer e reuniram-nos nas normas RSK (Verband der Deutschen Fruchtsaft-Indrustrie, 1987) e nas normas AFNOR (Union Nationale des Producters de Jus de Fruits, 1996), respectivamente.

Outros países utilizam outros sistemas baseados em técnicas de análise química de determinados parâmetros, não havendo contudo um sistema universal para a identificação de sumos.

Muito trabalho foi feito maioritariamente na Europa para desenvolver métodos sofisticados para autenticação de sumos de fruta. Tais métodos envolvem muitas vezes medidas e comparações de isótopos estáveis de carbono, hidrogénio e oxigénio nos componentes acídicos ou em hidratos de carbono do sumo ou outros componentes minerais minoritários.

## **2.4. REGULAMENTAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA**

A legislação e normalização de sumos de fruta é muito variada em todo o mundo, apesar dos esforços de harmonização no sentido de facilitar o comércio internacional. A maioria dos países possui leis que regulam a qualidade dos alimentos no que respeita à sua composição, ingredientes e aditivos permitidos, regras de rotulagem, regras de higiene, regras no processamento e controle da qualidade.

Nos países da UE conseguiu-se a harmonização das leis num importante conjunto de questões, de forma a diminuir obstáculos ao comércio e conseguir um verdadeiro mercado comum. Essas leis na forma de directivas aprovadas pelo parlamento europeu, são depois adoptadas e transcritas para o código de leis interno de cada país da UE, como acontece em Portugal. Estas directivas fixam os requisitos essenciais a que devem estar sujeitos os sumos de frutos e determinados produtos similares destinados à alimentação humana para poderem circular livremente no mercado interno.

Presentemente a UE alinha as suas disposições comunitárias relativas a produtos de sumos de fruta e néctares quer com o avanço tecnológico quer com a evolução da normalização internacional mais concretamente com as normas do Códex Alimentarius e com o código de boas práticas da AIJN (associação europeia das indústrias de sumos e néctares), uma referência de excelência para o sector. A AIJN, através dos seus comités técnicos, faz guias e normas na gama dos produtos de sumos de fruta produzidos na UE e também define boas práticas de fabrico.

#### **2.4.1. CODEX ALIMENTARIUS**

A comissão do Codex Alimentarius é um organismo conjunto FAO/WHO criado em 1962 para desenvolver um programa para a protecção da saúde do consumidor assegurando as práticas correctas no comércio de alimentos e facilitando o comércio internacional. A sua missão é inspeccionar e promulgar, onde necessário, normas alimentares que favoreçam a harmonização da legislação alimentar em todo o mundo.

Publicaram-se no Codex Alimentarius numerosas normas relativas aos produtos de sumos de fruta e concentrados de sumos de fruta, especialmente entre os anos de 1981 a 1989. Em 1992 todas essas normas foram reunidas no sexto volume do Codex Alimentarius (FAO/OMS, 1992).

Entretanto uma outra norma do Codex Alimentarius foi elaborada, relativa aos sumos e néctares de fruta, o CODEX STAN 245-2005 (FAO/WHO, 2005) que estabelece nomeadamente factores de qualidade e prescrições de rotulagem para sumos de frutos e produtos similares.

#### **2.4.2. LEGISLAÇÃO PORTUGUESA**

O conjunto actual da legislação portuguesa sobre sumos de fruta começa com o **Decreto-Lei nº 225/2003**, que transpõem para a ordem jurídica interna as disposições comunitárias da Directiva do Concelho (CE) nº 112/2001 revogando a anterior Directiva do concelho (CE) nº 77/1993. Este Decreto-lei fixa os requisitos essenciais, a definição, as características dos sumos de fruta e de produtos similares, destinados à alimentação humana e ainda regras para a rotulagem desses mesmos produtos, fixando igualmente regras para tratamentos, substâncias e matérias-primas que devem ser utilizadas no seu fabrico, sendo corrigido em algumas inexactidões pela **Declaração de Rectificação nº 18/2003**.

Entretanto a Directiva do Concelho (CE) nº 112/2001 é alterada pela Directiva do Concelho (CE) nº 106/2009 e transposta para a Lei Portuguesa pelo **Decreto-Lei nº 101/2010**.

Este Decreto-lei estabelece uma designação para os sumos de frutos, obtidos a partir de um produto concentrado, fixa os valores mínimos para a verificação da respectiva qualidade em termos de graduação Brix e classifica alguns aspectos da rotulagem.

Em síntese estes dois Decretos-Lei e a Declaração de Rectificação constituem actualmente o quadro de referência legislativa Portuguesa, respeitante a sumos de fruta cujo âmbito é:

- Definição da denominação de venda destes produtos,
- Autorizar a adição de determinados ingredientes,
- Autorizar certos tratamentos e as substâncias neles empregues,
- Definir as matérias-primas,
- Estabelecer regras para a rotulagem,
- Estabelecer requisitos mínimos de qualidade destes produtos.

#### 1) Definição das denominações de venda:

**Sumo de frutos** – Produto fermentescível, mas não fermentado, obtido a partir de uma ou mais espécies de frutos são e maduros, frescos ou conservados pelo frio, com a cor, o aroma e o gosto característicos do sumo dos frutos de que provêm.

**Sumo de frutos à base de concentrado** – Produto obtido por reposição num sumo de frutos concentrado da água extraída do sumo durante a concentração e por restituição das substâncias aromáticas.

**Sumo de frutos concentrado** – Produto obtido a partir de sumo de uma ou mais espécies de frutos por eliminação física de uma parte determinada de água.

**Sumo de frutos desidratado/em pó** – Produto obtido a partir de sumo de uma ou mais espécies de frutos por eliminação física de quase toda a água.

**Néctar de frutos** – Produto fermentescível, mas não fermentado, obtido por adição de água e de açúcares e ou mel aos produtos anteriores, a polmes de frutos ou a uma mistura destes produtos.

#### 2) Ingredientes autorizados

É permitida a adição dos seguintes ingredientes:

- Vitaminas e minerais a todos os produtos anteriormente definidos,

- Substâncias aromáticas, a polpa e as células separadas do sumo durante a transformação podem ser restituídas ao sumo de frutos e no caso de sumos de fruto à base de concentrado podem ser restituídas também provenientes de outros sumos de frutos do mesmo tipo,
- Sais de ácido tartárico só podem ser restituídos a sumos de uva,
- Açúcares excepto sumos de pera e de uva, aos sumos de frutos, sumos de fruta à base de concentrado, sumos de frutos concentrado e sumos de fruto desidratado/em pó para correcção do gosto ácido e para fins edulcorantes desde que a quantidade total de açúcares adicionada não exceda 150 g por litro de sumo; aos néctares de frutos açúcar e ou mel em quantidade que não represente mais de 20% em massa do produto acabado,
- Sumo de limão ou concentrado de sumo de limão, para correcção do gosto ácido, não superior a 3g de ácido cítrico anidro por litro de sumo,
- Dióxido de carbono a todos os produtos definidos anteriormente,
- É proibida a adição ao mesmo sumo de frutos de açúcares e de sumo de limão, concentrado ou não, ou de acidificantes.

### 3) Tratamentos e substâncias autorizados

São autorizados os seguintes processos:

- Extracção mecânica,
- Físicos usuais incluindo extracção de água no fabrico de sumos de frutos concentrados,
- Desulfitação por processos físicos de sumos de uva,
- Tratamentos com enzimas; pectinolíticas, proteolíticas, amilolíticas.

São autorizadas também as seguintes substâncias: gelatina alimentar, tanino, bentonite, sílica-gel, carvão, adjuvantes de filtração, agentes de precipitação, adjuvantes de absorção.

### 4) Matérias-primas

Entende-se por:

- Fruto, todos os frutos. O tomate não é considerado fruto,
- Polme de frutos, o produto fermentescível, mas não fermentado, obtido por peneiração da parte comestível de frutos inteiros ou descascados, sem eliminação do sumo.

- Polme de frutos concentrado, o produto obtido a partir de polme de frutos por eliminação física de uma parte determinada de água de constituição.
- Açúcares; para néctares de frutos são os açúcares destinados à alimentação humana, xarope de frutose e os açúcares derivados de frutos; para sumos de frutos à base de concentrado são os açúcares destinados à alimentação humana e xarope de frutose; para os sumos de frutos são os açúcares destinados à alimentação humana e xarope de frutose que contenham menos de 2 % de água,
- Polpa ou células os produtos obtidos a partir das partes comestíveis de frutos da mesma espécie, sem eliminação do sumo.

Para preservar as qualidades essenciais do sumo, a água adicionada a sumos de frutos à base de concentrado, deve ter características apropriadas, designadamente dos pontos de vista químico, microbiológico e organoléptico.

O mel também é utilizado como matéria-prima.

## 5) Rotulagem

Para além das regras de rotulagem geral, adição de vitaminas e minerais e alegações nutricionais e de saúde, há que ter em atenção os seguintes aspectos:

- Os produtos devem ser designados pela sua denominação de venda definida,
- Quando um produto for obtido a partir de uma única espécie de fruto, o nome desse fruto deve substituir a palavra “frutos”,

Por exemplo: um sumo de laranja que foi obtido por reconstituição de concentrado deve designar-se “sumo de laranja à base de concentrado” e um sumo de maçã obtido por extracção directa de maçãs “sumo de maçã”.

- No caso de produtos obtidos a partir de duas ou mais espécies de frutos, a denominação de venda deve ser completada pela enumeração dos frutos utilizados por ordem decrescente do volume dos sumos ou polmes de frutos em questão, por exemplo: um sumo obtido pela mistura de 30 % de sumo de uva reconstituído de concentrado e 70 % de sumo de ananás reconstituído de concentrado deve designar-se “sumo de ananás e uva à base de concentrado”,
- No caso de produtos obtidos a partir de três ou mais espécies de frutos, a indicação dos frutos utilizados pode ser substituída pela expressão “Vários frutos”, por uma expressão similar ou pela indicação do número de frutos utilizados,

- No caso de sumos de frutos a que tenham sido adicionados açúcares para fins edulcorantes, deve figurar na denominação de venda uma das indicações “Adoçado” ou “Com adição de açúcares”, seguida da quantidade máxima de açúcares adicionados, calculada em resíduo seco e expressa em gramas por litro,
- A adição ao sumo de frutos de polpa ou de células deve ser indicada na rotulagem,
- No caso das misturas de sumos de frutos e de sumos de frutos obtidos a partir de um produto concentrado e dos néctares de frutos obtidos total ou parcialmente a partir de um ou mais produtos concentrados, deve constar da rotulagem a indicação “Proveniente de concentrado (s) ” ou “Parcialmente proveniente de concentrado (s) ”.
- No caso de néctares de frutos, o teor mínimo de sumo de frutos, de polpa de frutos ou de uma mistura destes ingredientes deve constar da rotulagem através da indicação “Teor mínimo de frutos: ...%”, figurando esta indicação no mesmo campo visual em que se encontra a denominação de venda.

## 6) Requisitos mínimos

No sentido de as características organolépticas e analíticas dos sumos de frutos à base de concentrado serem, pelo menos, equivalentes às de um sumo de frutos médio obtido a partir de frutos da mesma espécie, é fixado um valor mínimo de graduação Brix de alguns sumos de frutos provenientes de concentrado.

Este requisito mínimo de qualidade pode ser sujeito a verificação analítica pela medição da graduação Brix determinada por refractometria, sendo uma característica analítica relevante que caracteriza a qualidade, como produto final, dos sumos de frutos provenientes de concentrado.

Se o sumo proveniente de concentrado for fabricado a partir de um fruto não constante da lista, a graduação Brix mínima do sumo reconstituído é a graduação Brix do sumo extraído do fruto utilizado para produzir o concentrado.

A AIJN publica uma tabela (Tabela 3) que contém estes valores de graduações Brix mínimos alargada a mais alguns tipos de frutos e que propõe também uma graduação Brix de referência dos sumos de frutas obtidos da extração do fruto.

**Tabela 3.** Valores Brix AIJN, a verde frutos e valores incluídos na legislação Portuguesa (Berryman, 2011; Decreto-Lei nº 101/2010).

FRUTO	DESIGNAÇÃO CIENTÍFICA	Sumo directo da fruta		Sumo do concentrado	
		Densidade Relativa 20/20 °C	Valor mínimo Brix	Densidade Relativa 20/20 °C	Valor mínimo Brix
ACEROLA	Malpighia punicifolia L.	1,024	6,00	1,026	6,50
<b>MAÇÃ</b>	<i>Malus domestica</i> Borkh	1,040	10,00	1,045	<b>11,20</b>
<b>DAMASCO</b>	<i>Prunus armeniaca</i> L.	1,042	10,20	1,045	<b>11,20</b>
<b>BANANA</b>	<i>Musa sp</i>	1,083	20,00	1,088	<b>21,00</b>
MIRTILO	Vaccinium myrtillus L.	1,033	8,50	1,040	10,00
AMORA-NEGRA	Rubus fruticosus L.	1,032	8,00	1,035	8,80
<b>GROSELHA-NEGRA</b>	<i>Ribes nigrum</i> L.	1,042	10,50	1,047	<b>11,60</b>
AMORA	Rubus loganobaccus L.H. Bailey	1,028	7,00	1,032	8,00
CAJU	Anacardium occidentale L.	1,042	10,50	1,046	11,50
<b>GINJA</b>	<i>Prunus cerasus</i> L.	1,050	12,40	1,055	<b>13,50</b>
ARANDO (Americano)	Vaccinium macrocarpon Ait.	1,028	7,00	1,030	7,50
ARANDO (Europeu)	Vaccinium oxycoccus L.	1,028	7,00	1,030	7,50
BAGA DE SABUGUEIRO	Sambucus nigra L.	1,036	9,00	1,040	10,00
GROSELHA	Ribes uva-crispa L.	1,024	6,00	1,028	7,00
<b>UVA</b>	<i>Vitis vinifera</i> L.	1,055	13,50	1,065	<b>15,90</b>
<b>TORANJA</b>	<i>Citrus x paradisi</i> Macfad	1,038	9,50	1,040	<b>10,00</b>
<b>GOIABA</b>	<i>Psidium guajava</i> L.	1,034	8,50	1,038	<b>9,50</b>
KIWI	Actinidia chinensis Planch	1,042	10,50	1,046	11,50
<b>LIMÃO</b>	<i>Citrus limon</i> (L.) Burm. f.	1,028	7,00	1,032	<b>8,00</b>
LIMA	Citrus aurantiifolia Swingle	1,028	7,00	1,032	8,00
MIRTILO-VERMELHO	Vaccinium vitis-idaea L.	1,036	9,00	1,040	10,00
LICHIA	Litchi chinensis Sonn.	1,045	11,20	1,049	12,00
<b>TANGERINA</b>	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	1,042	10,50	1,045	<b>11,20</b>
<b>MANGA</b>	<i>Magifera Indica</i> L.	1,057	14,00	1,061	<b>15,00</b>
MELÃO	Cucumis melo L.	1,028	7,50	1,032	8,00
<b>LARANJA</b>	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck	1,040	10,00	1,045	<b>11,20</b>
PAPAIA	Carica papaya L.	1,036	9,00	1,038	9,50
<b>MARACUJÁ</b>	<i>Passiflora edulis</i> Sims	1,050	12,40	1,055	<b>13,50</b>
<b>PÊSSEGO</b>	<i>Prunus persica</i> (L.) Batsch var. Persica	1,036	9,00	1,040	<b>10,00</b>
<b>PÊRA</b>	<i>Pyrus communis</i> L.	1,044	11,00	1,048	<b>11,90</b>
<b>ANANÁS</b>	<i>Ananas comosus</i> (L.) Merr.	1,045	11,20	1,052	<b>12,80</b>
AMEIXA	Prunus domestica. L.	1,040	10,00	1,045	11,20
ROMÃ	Punica granatum L.	1,045	11,20	1,049	12,00
MARMELO	Cydonia oblonga Mill.	1,040	10,00	1,045	11,20
<b>FRAMBOESA</b>	<i>Rubus idaeus</i> L.	1,025	6,30	1,028	<b>7,00</b>
GROSELHA-VERMELHA	Ribes rubrum L.	1,036	9,00	1,040	10,00
FRUTO DA ROSA	Rosa L. species	1,032	8,00	1,036	9,00
BAGA DA SORVEIRA	Sorbus aucuparia L.	1,040	10,00	1,045	11,20
ABRUNHO	Prunus spinosa L.	1,020	5,00	1,023	5,80
ANONA	Annona muricata L.	1,055	13,50	1,059	14,50
<b>MORANGO</b>	<i>Fragaria x ananassa</i> Duch	1,025	6,30	1,028	<b>7,00</b>
TOMATE	Lycopersicon esculentum, Mill		4,20		5,00
UMBU	Spondias tuberosa anuda	1,032	8,00	1,036	9,00
MELANCIA	Citrullus lanatus L.	1,028	7,50	1,032	8,00

### **2.4.3. LEGISLAÇÃO EUROPEIA**

A Directiva do Conselho (CE) nº 106/2009 alterou pela primeira vez a Directiva do Conselho (CE) nº 112/2001, e a 27 de Abril de 2012 foi publicada uma segunda emenda como Directiva do Conselho (CE) nº 12/2012. Os estados membros têm agora que transpor esta Directiva para a sua legislação nacional até 28 de Outubro de 2013. Esta nova Directiva reafirma a distinção entre “sumo de frutos” e “sumo de frutos fabricado a partir de um produto concentrado”, simplifica as disposições relativas à restituição de aromas, incorpora na legislação a prática industrial corrente de não adicionar açúcar ou edulcorantes aos sumos de frutos e confirma as regras existentes de que cada fruto do qual é elaborado o sumo, deve ser indicado na designação do produto, contudo se o sumo é produzido de três ou mais frutos a indicação dos frutos pode ser substituída pelas palavras “Vários frutos”. Também nesta nova Directiva o tomate é adicionado à lista de frutos usada para a produção de sumos de frutos, significando que o sumo de tomate será sujeito às mesmas regras que os outros sumos de frutos.

### **2.5. MERCADO DE SUMOS DE FRUTA**

O crescimento da população mundial, a dependência dos Países de certos bens alimentares importados, gerou uma procura de produtos alimentares resistentes à deterioração durante o seu armazenamento e transporte, de forma a poderem ser comercializados em qualquer parte do mundo em poucas horas. No caso dos frutos, este processo de globalização favoreceu o desenvolvimento da indústria de processamento de frutos.

Este sector, tendo como matéria-prima os frutos, apresenta produtos que para além de acrescentarem variedade à alimentação, aumentam também a capacidade de conservação dos seus nutrientes, possibilitando a sua distribuição globalizada, aumentando o seu consumo e conseqüentemente solicitando aos fabricantes maior capacidade produtiva, os sumos de fruta fazem parte desse conjunto de produtos.

O desenvolvimento da tecnologia de congelação possibilitou o crescimento da indústria de processamento de concentrados de frutos para reconstituição. Contudo, os consumidores sempre preferiram os sumos extraídos refrigerados, não provenientes de concentrados. Estes sumos desenvolveram-se em duas formas principais: sumos extraídos frescos sem qualquer outro processamento, só com adição de conservantes

químicos, com tempo de prateleira muito curto e sumos extraídos, pasteurizados a baixa temperatura (70 °C) com conservantes químicos e tempo de prateleira de várias semanas, sendo esta última forma a prevalecente nos dias de hoje.

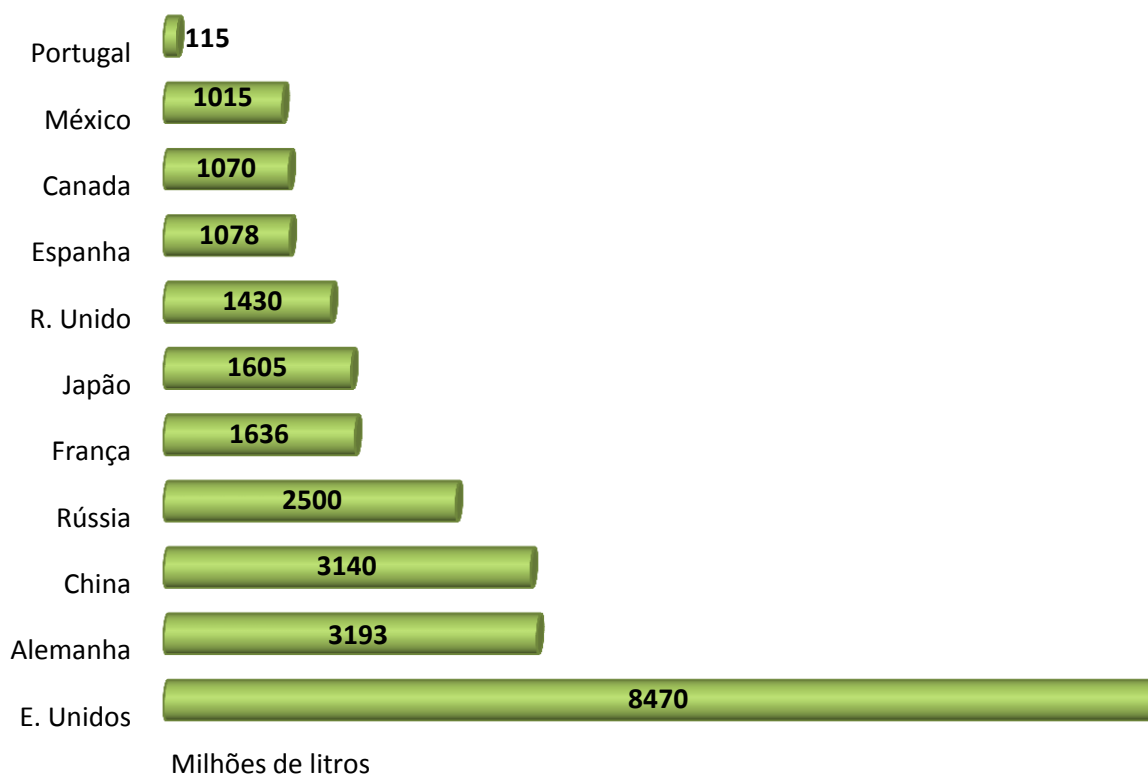
Actualmente o desenvolvimento tecnológico permitiu mais eficiência na produção e maior qualidade e variedade nos produtos de sumos de fruta (AIJN, 2010). A produção agrícola dos frutos, à escala familiar e artesanal, foi substituída por técnicas agrícolas eficazes que fornecem produtos de qualidade pré determinada. Produzem-se e seleccionam-se cultivares de elevado rendimento com custo mínimo de exploração. A fruta é colhida mecanicamente, seleccionada, classificada e armazenada durante grandes períodos de tempo por técnicas de congelação rápida entre -18 °C e -26 °C, permitindo o seu processamento subsequente, não só durante a temporada da colheita mas também em qualquer altura do ano.

Nos anos noventa a agricultura biológica tornou-se um dos segmentos emergentes da agricultura e desde então iniciou-se uma crescente procura por frutos e sumos certificados como orgânicos ou sumos biológicos. O crescimento dos mercados orgânicos é devido às crescentes preocupações com a saúde e o ambiente. Para um produto ser rotulado como orgânico deve conter mais de 95 % de materiais orgânicos (Magkos et al., 2006).

O desenvolvimento dos processos de embalagem também contribuiu para a globalização do comércio destes produtos, possibilitando a minimização de perdas de qualidade durante o armazenamento e transporte. O embalamento asséptico e o empacotamento em cartão plástico e alumínio laminados permitem o armazenamento de sumos de fruta, à temperatura ambiente. Nos dias de hoje, com o benefício da pasteurização a elevada temperatura, UHT e embalamento asséptico, os sumos podem ser armazenados por extensos períodos com mínimas perdas de qualidade.

O mercado dos sumos de fruta segue de perto a tendência do mercado das suas matérias-primas, os frutos. Nos últimos anos a produção mundial de frutos tem aumentado de forma estável, o que se deve ao aumento da população mundial, à melhoria das condições de vida na maioria dos países e ao encorajamento do consumo de fruta pelas organizações de saúde (AIJN, 2012), (Figura 5).

Na União Europeia o mercado dos sumos de fruta representa 10 % do consumo de bebidas não-alcoólicas. No que respeita à segmentação desse mercado, predomina a produção de sumos de frutos a partir de concentrados, 88 % relativamente aos sumos de extracção directa, 12 %.



**Figura 5.** Consumo de sumos de frutos e néctares em 2009 (AIJN, 2010).

Em Portugal, o sector das bebidas refrescantes não alcoólicas é uma actividade que detém uma importância económica que ultrapassa em muito os limites da sua actividade visível, com um efeito multiplicador que se reflecte em muitas outras actividades, a montante e a jusante, gerando directa e indirectamente mais de 12.000 postos de trabalho (PROBEB, 2012).

A indústria de bebidas refrescantes não alcoólicas é um subsector da indústria Agro-Alimentar. Em termos da actividade económica, este subsector está incluído na subclasse “refrigerantes e outras bebidas não alcoólicas”, da nova classificação portuguesa da actividade económica.

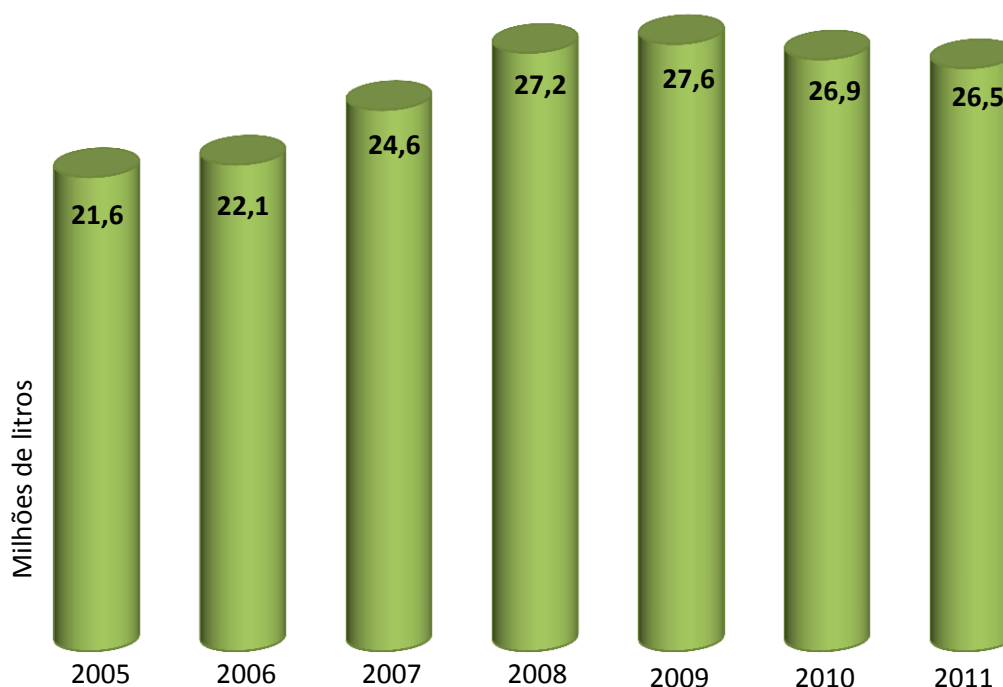
O sector da indústria de bebidas refrescantes não alcoólicas abrange a produção, a comercialização e a distribuição de um vasto conjunto de produtos alimentares, que vão desde as bebidas à base de sumos de frutos ou à base de extractos vegetais (como as colas, as bebidas de chá ou as lima-limão) até às tónicas, bebidas para desportistas, bebidas funcionais ou águas aromatizadas, entre muitas outras categorias.

Com vinte e três empresas, em 2011, dedicadas à produção e ou comercialização de bebidas refrescantes não alcoólicas e com um vasto portfólio de

marcas nacionais e internacionais este sector representa em Portugal cerca de 5 % do volume de negócios da industria agro-alimentar, com uma facturação de cerca a 550 milhões de euros.

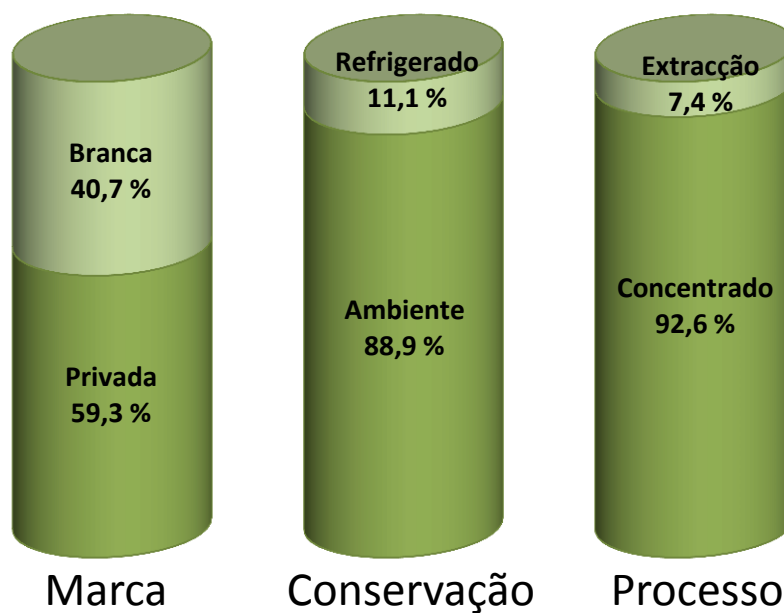
No panorama geral do mercado de bebidas refrescantes não alcoólicas, a informação dá evidência duma evolução negativa no último ano de cerca de 4 %.

O consumo de sumos de fruta 100 % tem vindo a crescer, atingindo em 2011 a quantidade de 26,5 milhões de litros, (Figura 6) e em 2009 um pico reflectindo o momento da fusão de duas empresas líderes do mercado em Portugal: a Sumol e a Compal.

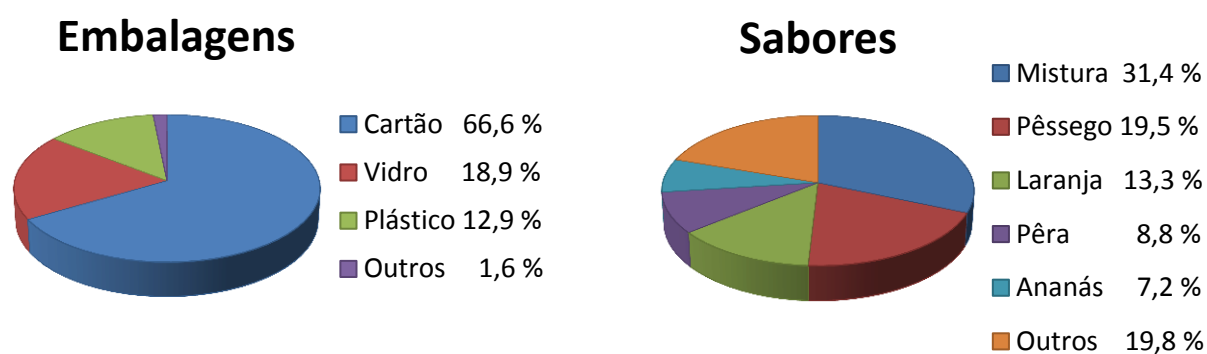


**Figura 6.** Evolução do volume anual de sumos de fruta 100 % vendidos em Portugal (PROBEB, 2012).

O mercado Português é tradicional em termos do tipo de sumo consumido (Figura 7) e simultaneamente inovador em termos dos sabores (Figura 8). Por esse motivo, ofertas de edições limitadas de sabores inovadores têm boa aceitação pelos consumidores.



**Figura 7.** Preferências do mercado Português de sumos de fruta 100 % em 2009 (AIJN, 2010).



**Figura 8.** Preferências do mercado Português de sumos de fruta 100 % e néctares em 2009 (AIJN, 2010).

## 2.6. QUALIDADE MINERAL DOS SUMOS DE FRUTA

A qualidade dos sumos de fruta depende em primeiro lugar da qualidade dos frutos usados para processamento e também do seu estado de amadurecimento.

O grau de amadurecimento da fruta é determinante no sabor e aroma do sumo, já que os componentes voláteis só se produzem quando a fruta está quase completamente madura. Contudo, se a fruta entrar em senescência a sua estrutura degrada-se, dificultando a extração.

As frutas usadas para a elaboração dos sumos são com frequência as rejeitadas para o mercado fresco em virtude dos elevados padrões de qualidade que este exige. Embora se cultivem frutos especificamente destinados à produção de sumos, este é quase sempre o último passo da cadeia de utilização da fruta, de modo que é necessário assegurar que se utiliza só fruta em bom estado. Também a variedade é importante, de tal forma que algumas variedades são mais adequadas do que outras para a elaboração de sumo, (Versari et al., 2002).

As operações de processamento, em segundo lugar, introduzem importantes transformações nos frutos sendo determinantes também na qualidade do produto final obtido, particularmente no seu valor nutritivo ou seja na sua composição química.

O teor de elementos minerais em sumos de fruta é obtido por análise química elementar dos mesmos que pode ser feita utilizando diversas técnicas: espectrometria de massa (Tormen et al., 2011), espectrometria de emissão atómica (Froes et al., 2009) e espectrometria de absorção atómica (Nascentes et al., 2004). Devido à complexidade da matriz são necessários métodos exaustivos de preparação da amostra antes da análise (Cindric et al., 2011).

A análise elementar de sumos de fruta tem sido feita para a elucidação da origem geográfica da fruta utilizada (Simpkins et al., 2000), para determinação de níveis de toxicidade pela contaminação metálica em sumos de fruta (Rodushkina e Magnusson, 2005) e para a averiguação da qualidade nutricional relativa à composição mineral dos sumos comerciais (Lopez et al., 2002).

A composição típica de alguns sumos de fruta é apresentada nas Tabela 4 e Tabela 5, sendo possível verificar que a composição pode variar significativamente com a prática agrícola e o processamento, e nesse sentido varia também o conteúdo em elementos minerais dos sumos (Jalbani et al., 2010).

**Tabela 4.** Composição, típica de sumos 100 %, por extracção (USDA, 2012).

Composição por 100g	Sumo Maçã	Sumo Laranja	Sumo Ananás
Água (g)	88,24	88,30	86,37
Hidratos de carbono (g)	11,30	10,40	12,87
Açúcares (g)	9,62	8,40	9,98
Fibras dietéticas (g)	0,2	0,2	0,2
Proteínas (g)	0,10	0,70	0,36
Lípidos (g)	0,13	0,20	0,12
Vitamina C (mg)	0,9	50,0	10,0
Potássio (mg)	101	200	130,0
Cálcio (mg)	8	11	13
Ferro (mg)	0,12	0,20	0,31

**Tabela 5.** Composição, típica de sumos de fruta 100 %, por diluição (USDA, 2012).

Composição por 100g	Sumo Maçã	Sumo Laranja	Sumo Ananás
Água (g)	87,9	88,10	86,60
Hidratos de carbono (g)	11,54	10,78	12,67
Açúcares (g)	10,93	8,40	12,47
Fibras dietéticas (g)	0,1	0,2	0,2
Proteínas (g)	0,14	0,68	0,40
Lípidos (g)	0,10	0,06	0,03
Vitamina C (mg)	0,6	38,9	12,0
Potássio (mg)	126	190	132
Cálcio (mg)	6	9	13
Ferro (mg)	0,26	0,10	0,16

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste Capítulo são descritos os materiais, os procedimentos e as técnicas experimentais empregues na determinação da graduação Brix e na análise elementar dos sumos de fruta. Para cada parâmetro foram realizadas, no mínimo, duas réplicas e só se consideraram aceitáveis os resultados com coeficiente de variação inferior ou igual a 10 %.

#### **3.1. AMOSTRAGEM**

A AEP referencia o número de treze empresas com o CAE: 10320 - Fabricação de sumos de frutos e de produtos hortícolas (AEP, 2012).

Foi feita uma pesquisa por contacto telefónico a quarenta e oito empresas Portuguesas, associadas pela sua denominação e ramo de actividade aos sumos de fruta. Apenas se encontraram três fabricantes de sumos de fruta 100%: a Unicer – Bebidas, S.A. (fabrica, por diluição de sumos concentrados, a marca Frutis Natura nas variedades Laranja e Maçã) (UNICER, 2012); a Sumol+Compal (fabrica, por diluição de sumos concentrados, a marca Compal Fresh nas variedades laranja, maçã, ananás e frutos tropicais e a marca Compal Vital na variedade de sumo de tomate) (Sumol + Compal, 2012) e a Frubaça, C.R.L. (fabrica, por extracção directa da fruta fresca, a marca Copa nas variedades: maçã, pêra+maçã, laranja+maçã, ananás+maçã, limão+maçã, laranja e morango+maçã) (Frubaça, 2012).

Solicitou-se a algumas destas empresas, através de um pedido de cooperação, o envio de amostras de: sumos de fruta, concentrados e águas de diluição, utilizados no seu processamento. As empresas que enviaram amostras para análise dado terem solicitado o anonimato foram designadas por “Empresa Q” e “Empresa R”, uma fabricante de sumos por diluição de concentrados e outra fabricante de refrigerantes respectivamente

Contudo nos pontos de venda ao consumidor Português, encontra-se uma vasta oferta de variedades de marcas de sumos de fruta 100 % obtidas por extracção directa da fruta, geralmente refrigerados embalados em Pure Pak ou garrafa plástica e também sumos obtidos pela reconstituição de concentrados acondicionados à

temperatura ambiente embalados em Tetra Brik, provenientes de diversos Países, mas na maioria de Espanha.

Foram adquiridas sessenta e duas amostras, uma embalagem de cada, de sumos 100% obtidos por extracção ou diluição á venda nas grandes superfícies comerciais da cidade de Viseu. Nas Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8, apresenta-se a descrição de todas as amostras obtidas com um número **n** identificador do produto, a que se referem.

**Tabela 6.** Lista das amostras de sumos 100 %, por extracção.

<b>n</b>	<b>PRODUTO</b>	<b>MARCA</b>	<b>FABRICANTE</b>	<b>DISTRIBUIDOR EM PORTUGAL</b>
1	Sólo zumo refrigerado 100 %	Pascual	G. Leche Pascual S.A.	G. Leche Pascual S.A. (Portugal)
2	100 % Puro Sumo de Maçã	Andros	Andros France S.N.C.	Tyrus S.A.
3	100 % Puro Sumo de Laranja			
4	100 % Pur Jus de Raisins Muscatés			
5	Maçã	Copa	Frubaça CRL.	
6	Maçã e Ananás			
7	Maçã e Laranja			
8	Maçã e Pêra			
9	Maçã e Limão			
10	Laranja sem polpa	Tropicana	PepsiCo Foods A.I.E.	PepsiCo/Matudis Lda.
11	Sumo de Maçã e Groselha 100 %	Vita Verde	Vitaverde GmbH	Biofarma Lda.
12	Sumo de Maçã e Cereja 100 %			
13	Maçã	Pura Vida	Frubaça CRL.	Pingo Doce Distr. Alimentar S.A.
14	Sumo natural de Ananás			
15	Laranja e Maçã			
16	Sumo 100 % Maçã	Equilíbrio	Sem informação	Modelo Continente Hiper. S.A.
17	Sumo 100 % Maçã e Ananás			
18	Sumo 100 % Maçã e Laranja			
19	Sumo 100 % Maçã e Pêra			
20	Sumo 100 % Multifrutos			
21	Sumo de Laranja sem polpa	Dia	J. Garcia Carrion S.A.	Dia Portugal Supermercados Lda.
22	Maçã e Arando vermelho 100 %	Grove Fresh	Grove Fresh Lta.	Alcione Lda.

**Tabela 7.** Lista das amostras de sumos 100 %, por diluição.

n	PRODUTO	MARCA	FABRICANTE	DISTRIBUIDOR EM PORTUGAL
23	Sumo 100 % Maçã	Continente	Fabricado na EU	Modelo Continente Hiper. S.A.
24	Sumo 100 % Laranja			
25	Sumo 100 % Tomate			
26	Sumo 100 % Ananás e Uva			
27	Sumo 100 % Pêssego e Uva			
28	Sumo 100 % Tropical			
29	Sumo Maçã	Nestlé	Sem informação	Nestlé Portugal S.A.
30	100 % Maçã	FrutisNatura	Unicer S.A.	
31	100 % Laranja			
32	100 % Maçã	Paquito	Agrotransformados S.A.	ITM Entreprises S.A. (Intermarché)
33	100 % Laranja			
34	100 % Ananás			
35	100 % Pêssego			
36	Sumo de Maçã, teor 100 % fruta	Vita Fit		Schwarz E-C.GmbH & Co. KG (Lidl)
37	Sumo de Laranja, teor 100 % fruta			
38	Sumo Ananás Uva, teor 100 % fruta			
39	Sumo Pêssego Uva, teor 100 % fruta			
40	Só Maçã	Pingo Doce	Sem informação	Pingo Doce, Distr. Alimentar S.A.
41	Só Laranja			
42	Só Ananás			
43	Sumo 100 % Maçã	Santal		Parmalat Portugal Lda.
44	Sumo 100 % Laranja			
45	Sumo 100 % Ananás			
46	Sumo 100 % Maçã	Aucham		Comp. Portuguesa de Hiper. S.A.
47	Sumo 100 % Laranja			
48	Sumo 100 % Ananás e Uva			
49	Sumo 100 % Pêssego eUva			
50	Sumo 100 % Laranja	Ceres	Ceres Fruit Juices Lta.	Sogenave S.A.
51	Sumo 100 % Papaia			
52	Sumo 100 % Manga			
53	Sumo 100 % Uva Branca			
54	Sumo 100 % Goiaba			
55	Sumo 100 % Uva Vermelha			
56	Sumo 100 % Maracujá			
57	Sumo 100 % Litchi			
58	Sumo 100 % Romã e Lima			
59	Sumo Maçã	Dia	J. Garcia Carrion S.A.	Dia Portugal Supermercados Lda.
60	Sumo Laranja			
61	Sumo Pêssego e Uva			
62	100 % Manzana	Juver	JuverAlimentacionS.L.N.	Comp. Portuguesa de Hiper. S.A.
63	Maçã, sumo 100 %	Q	Empresa Q	
64	Laranja, sumo 100 %			
65	Sumo de Tomate 100 %			
66	Ananás, sumo 100 %			
67	Frutos Tropicais			
68	Refrigerante Laranja	R	Empresa R	
69	Refrigerante Ananás			

**Tabela 8.** Lista das amostras de concentrados e respectivas águas de diluição.

n	CONCENTRADO	ÁGUA	UTILIZADOR
63	Maçã	Diluição concentrado maçã	Empresa Q
64	Laranja	Diluição concentrado laranja	
65	Tomate	Diluição concentrado tomate	
66	Ananás	Diluição concentrado ananás	
67	Maçã	Diluição concentrados frutos tropicais	
	Uva		
	Banana		
	Tropical Blend		
68	Laranja	Diluição concentrado laranja	Empresa R
69	Ananás	Diluição concentrado ananás	

Todas as amostras foram acondicionadas em frigorífico, refrigeradas e manuseadas fora dele só o tempo estritamente necessário para executar os procedimentos laboratoriais.

### 3.2. DETERMINAÇÃO DA GRADUAÇÃO BRUX

No sentido de aferir a diluição das amostras foi medida a sua graduação Brix com um refractómetro modelo DBR45, com compensação automática de temperatura, para soluções aquosas, entre 5-40 °C, precisão de leitura da temperatura de  $\pm 0,5$  °C, gama de medição Brix entre 0-45 °Bx e precisão de leitura Brix de  $\pm 0,1$  °Bx. Foram feitas três réplicas de medição para cada amostra e o aparelho foi calibrado no início de cada conjunto de medições: sumos por extração, sumos por diluição e concentrados. A calibração do aparelho foi efectuada utilizando água ultra pura.

A água utilizada em todos os procedimentos laboratoriais foi água ultra pura 18,2 M $\Omega$ cm (25 °C) Millipore Simplicity.

### 3.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de concentrados foram previamente diluídas com água ultra pura (numa razão de 1:4) e guardadas em balões de diluição de 50 mL no frigorífico. Para separar materiais em suspensão, as amostras dos sumos foram colocadas em tubos de centrifugação de polipropileno, aproximadamente 50 mL, assim como as dos concentrados previamente diluídos. Os sumos e concentrados assim preparados foram centrifugados, à temperatura ambiente, numa centrifugadora Hettich EBA12, a uma

velocidade de rotação de 6000 rpm durante 60 minutos. Os líquidos separados foram decantados para porta amostras e acondicionados por refrigeração em frigorífico.

A análise elementar dos sumos requer que os componentes da amostra que não o analito, a matriz, sejam decompostos e dissolvidos, deixando livres e também dissolvidos os elementos minerais do analito, o que é realizado por um processo de digestão. Neste trabalho foi usado o processo de digestão por via húmida, com ácido nítrico, em sistema fechado (Morte et al., 2008). As amostras (de sumos e concentrados previamente preparados e as águas de diluição) foram colocadas em tubos de digestão de 16 mm de diâmetro com tampa roscada Merck CQO Spectroquant. Em cada tubo adicionou-se, 5 mL de amostra e 0,5 mL de ácido nítrico (65 % p.a. Sigma-Aldrich), todos os volumes foram medidos com pipetas automáticas. Posteriormente, depois de fechados os tubos, foram digeridas num termoreactor Spectroquant TR 320 Merck. Para a sua digestão foi utilizado o seguinte ciclo de temperaturas: temperatura de 100 °C/15 minutos, 120 °C/15 minutos e 148 °C/15 minutos (Hseu, 2004). Todas as amostras se apresentaram no final da digestão límpidas, sem qualquer material em suspensão. Algumas foram digeridas sem haver a necessidade de efectuarem as rampas completas do ciclo de temperatura e foram retiradas, outras carbonizaram e tiveram de ser repetidas, as das águas fizeram a rampa completa. Finalmente, deixaram-se arrefecer as amostras até à temperatura ambiente e posteriormente retirando cuidadosamente a tampa roscada. Verificou-se que todas as amostras libertaram gás sob pressão indicando que todas as digestões tinham sido bem realizadas, em sistema fechado.

Os conteúdos obtidos nas digestões foram colocados em balões volumétricos de 10 mL, completando-se o volume com água ultra pura. O acondicionamento no frigorífico foi efectuado transferindo o conteúdo dos balões de diluição para tubos de vidro com tampa roscada os quais foram devidamente identificados.

Todo o material em contacto directo com as amostras foi previamente lavado com detergente e água quente, seco e posteriormente passado por ácido nítrico, água ultra pura, acetona (p.a. Fluka) e seco em corrente de ar quente com secador portátil.

### **3.4. ANÁLISE ELEMENTAR QUANTITATIVA POR ABSORÇÃO ATÓMICA**

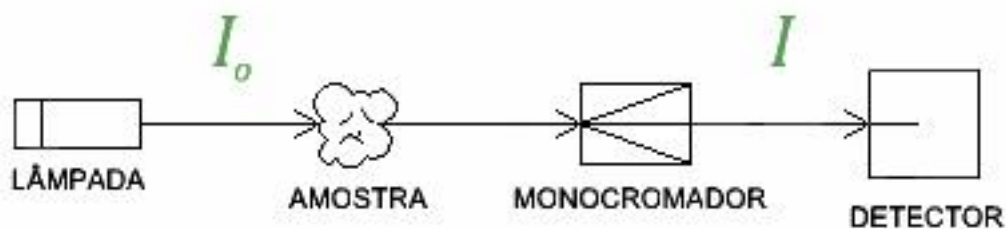
Várias técnicas espectrométricas podem ser utilizadas em análise elemental com níveis aceitáveis de exactidão e precisão, entre elas: espectroscopia de absorção atómica de chama (FAAS), espectroscopia de massa com plasma de acoplamento

indutivo e espectroscopia de absorção atômica em câmara de grafite (GFAAS) (Froes, et al., 2009).

Tendo como referência determinações de elementos feitas em vinhos nacionais (Catarino, 2006; Rodrigues et al., 2011), eram esperados valores de concentração de alguns elementos, em sumos de fruta, muito baixos e nalguns casos até difíceis de detectar: valores abaixo de 1 µg/L para microelementos como o Cd, entre 1 – 100 µg/L para os microelementos Cr, Ni e Pb, entre 0,1 – 10 mg/L para os elementos Al, Mn, Zn, Fe e Cu e entre 10 – 1000 mg/L para os elementos Na, K, Mg e Ca. O limite de detecção do espectrómetro é um indicador da menor concentração de analito detectável, é definido pela IUPAC (Currie, 1999) como a concentração de analito que produz uma absorvância três vezes superior à absorvância do branco.

Para a execução deste trabalho, que envolveu o processamento de um grande número de amostras e a determinação de vários elementos em cada amostra, foi escolhida desde o início, tendo em consideração os meios disponíveis, a técnica de GFAAS. O limite de detecção típico para esta técnica de espectroscopia atômica situa-se entre 0,01 – 0,1 µg/L (PerkinElmer, 2004). A sensibilidade da técnica GFAAS faz com que seja a escolha óbvia para efectuar análise elementar em sumos de fruta e o tamanho da amostra necessária, da ordem dos micro litros, é um benefício adicional quando a disponibilidade da amostra para análise é limitada, ainda assim neste trabalho, os elementos zinco e ferro foram determinados por FAAS, técnica que tem um limite de detecção típico superior a 1 µg/L.

Em espectrometria de absorção atômica, uma solução contendo uma pequena quantidade de elementos a analisar é convertida (por uma chama ou atomizador electrotérmico) num vapor contendo átomos livres desses elementos (Bings et al., 2010). Uma fonte de luz emite radiação direccionada através do vapor, com intensidade conhecida,  $I_0$  sendo selectivamente absorvida pelos átomos do elemento a determinar, resultando num decréscimo da radiação emergente do vapor sendo a intensidade diminuída,  $I$  medida por um detector (Figura 9). Um monocromador é incluído no sistema de modo a que a energia do comprimento de onda desejado possa ser isolada de comprimentos de onda vizinhos emitidos. Medindo a quantidade de luz absorvida, pode fazer-se a determinação quantitativa do elemento a analisar e a selecção do comprimento de onda da luz incidente característico da absorção desse elemento, permite a sua determinação quantitativa específica ainda que em presença de outros elementos.



**Figura 9.** Esquema da espectrometria de absorção atômica (The Perkin-Elmer Corporation, 1996).

A absorvância  $A$  segue uma relação linear com a concentração da espécie absorvente  $c$  ( $\text{gL}^{-1}$ ) traduzida pela Lei de Beer-Lambert:

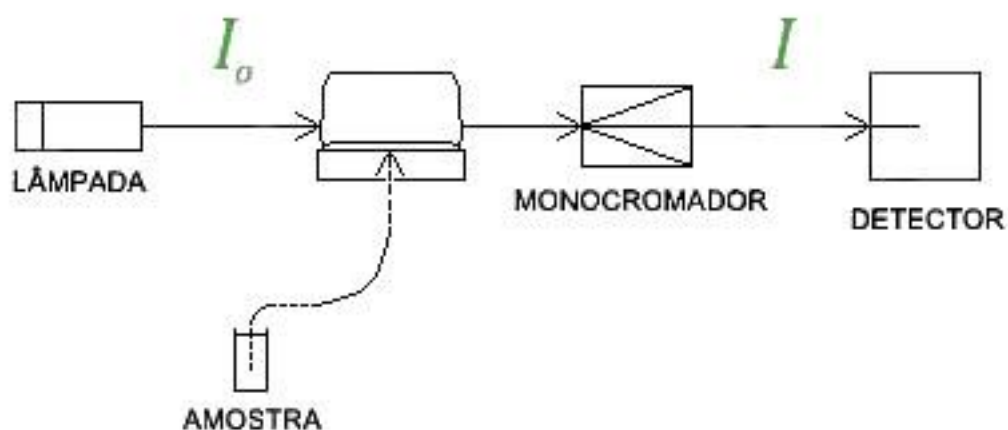
$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

onde:  $a$  é a absortividade ( $\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), uma constante característica das espécies absorventes a um comprimento de onda específico,  $b$  é o comprimento (cm) do caminho percorrido pela luz, através da amostra. De referir que esta relação linear só é válida até uma concentração limite, acima desse limite apresenta comportamento não linear (Beaty e Kerber, 1993).

Quando a absorvância de soluções padrão contendo concentrações conhecidas do analito, onde é seguida a lei de Beer-Lambert, são medidas e os valores da absorvância colocados em gráfico com a concentração, estabelece-se uma relação de calibração. Medindo a absorvância de determinado elemento na amostra, pode ser determinada a sua concentração por interpolação da recta de calibração.

### 3.4.1. ABSORÇÃO ATÓMICA DE CHAMA

Nesta técnica, foi usada uma chama de ar/acetileno para vaporizar a solução aspirada e dissociar a amostra nos seus átomos componentes (Figura 10).



**Figura 10.** Esquema da absorção atômica por chama (The Perkin-Elmer Corporation, 1996).

Foi determinado o teor em: Zn e Fe das amostras de: sumos de fruta, refrigerantes, concentrados de sumo de frutas e águas de processo, sob as condições descritas na Tabela 9, utilizando um espectrômetro de absorção atômica Philips PU9100X.

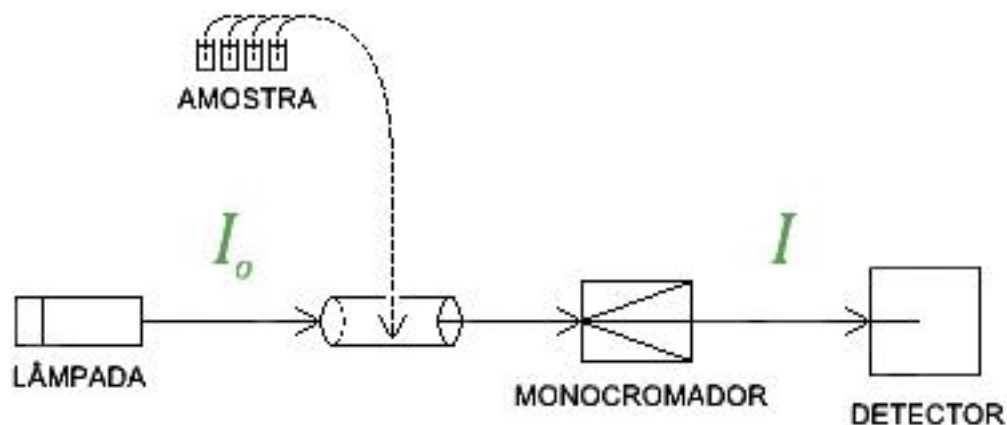
**Tabela 9.** Condições de operação para a determinação do zinco e ferro por FAAS.

Elemento	Zn	Fe
Comprimento de onda (nm)	213,9	248,3
Máxima corrente da lâmpada (mA)	10	15
Largura fenda monocromador (nm)	0,5	0,2
Chama ar/acetileno (L/min)	0,9-1,2	0,8-1,2
Pontos de calibração ( $\mu\text{g/L}$ )	0; 500; 1000; 1500; 2000	0; 1000; 2000; 3000; 4000
Solução padrão $1,000 \pm 0,002$ (g/L)	Merck	Merck
Declive	0,00008	0,00002
Ordenada na origem	0,0156	0,0018
Coefficiente de determinação	0,99730	0,99591

Como branco, ponto zero da calibração e para diluições utilizou-se uma solução de  $\text{HNO}_3$  0,2 % v/v, preparada a partir de ácido nítrico.

### 3.4.2. ABSORÇÃO ATÓMICA EM CÂMARA DE GRAFITE

Esta técnica utiliza uma câmara de atomização electrotérmica constituída por um pequeno tubo de grafite electricamente aquecido, onde se gera a nuvem atómica. A amostra é introduzida no interior do tubo de grafite, o qual é submetido a um aquecimento progressivo previamente programado (Figura 11).



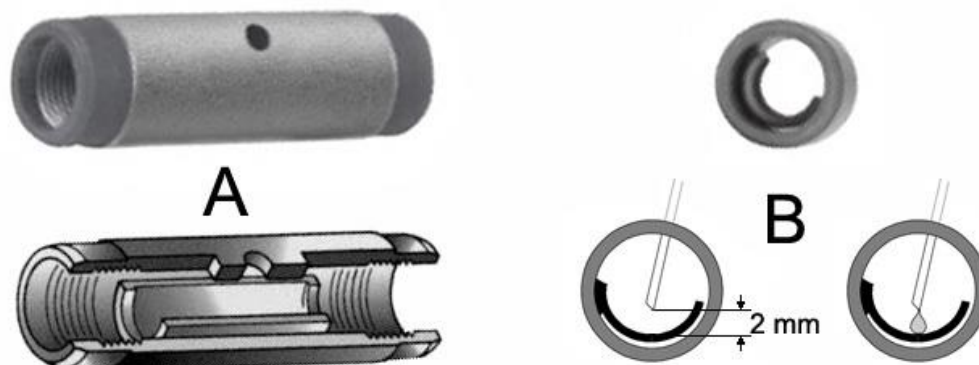
**Figura 11.** Esquema da absorção atômica em câmara de grafite (The Perkin-Elmer Corporation, 1996).

O facto de os átomos permanecerem no atomizador por um período relativamente longo, torna a técnica mais sensível do que a atomização em chama, atingindo excelentes limites de detecção na determinação da concentração de elementos minerais em amostras aquosas (PerkinElmer, 2004).

As Interferências químicas da matriz inibem a formação completa de átomos livres do analito, a sua minimização é feita adicionando à amostra um modificador químico. Neste trabalho foi usado como modificador químico o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 40 g/L para a determinação do chumbo e o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 0,3 g/L para a determinação do cádmio, crómio e níquel, em soluções aquosas, respectivamente preparadas a partir de dihidrogenofosfato de amónio p.a. Riedel-de Haën e nitrato de magnésio hexahidratado p.a. Sigma-Aldrich.

Foram também usados tubos de grafite pire revesti dos, HGA PerkinElmer com plataforma integrada (Figura 12). O tubo de grafite é alinhado horizontalmente no trajecto da radiação no espectrómetro e nele, através de um orifício central, é depositada a amostra (geralmente 5-50  $\mu\text{L}$ ) na plataforma de grafite. O tubo é colocado entre dois contactos que lhe aplicam uma diferença de potencial eléctrica controlada, cujo efeito é aquecê-lo e à amostra, por efeito de Joule, às temperaturas pretendidas.

Duas correntes de árgon, controláveis, uma externa rodeando o exterior do tubo e uma interna fluindo dentro do tubo, fazem a remoção dos vapores resultantes da queima da amostra (Beaty e Kerber, 1993). O sistema é arrefecido por circulação de água.



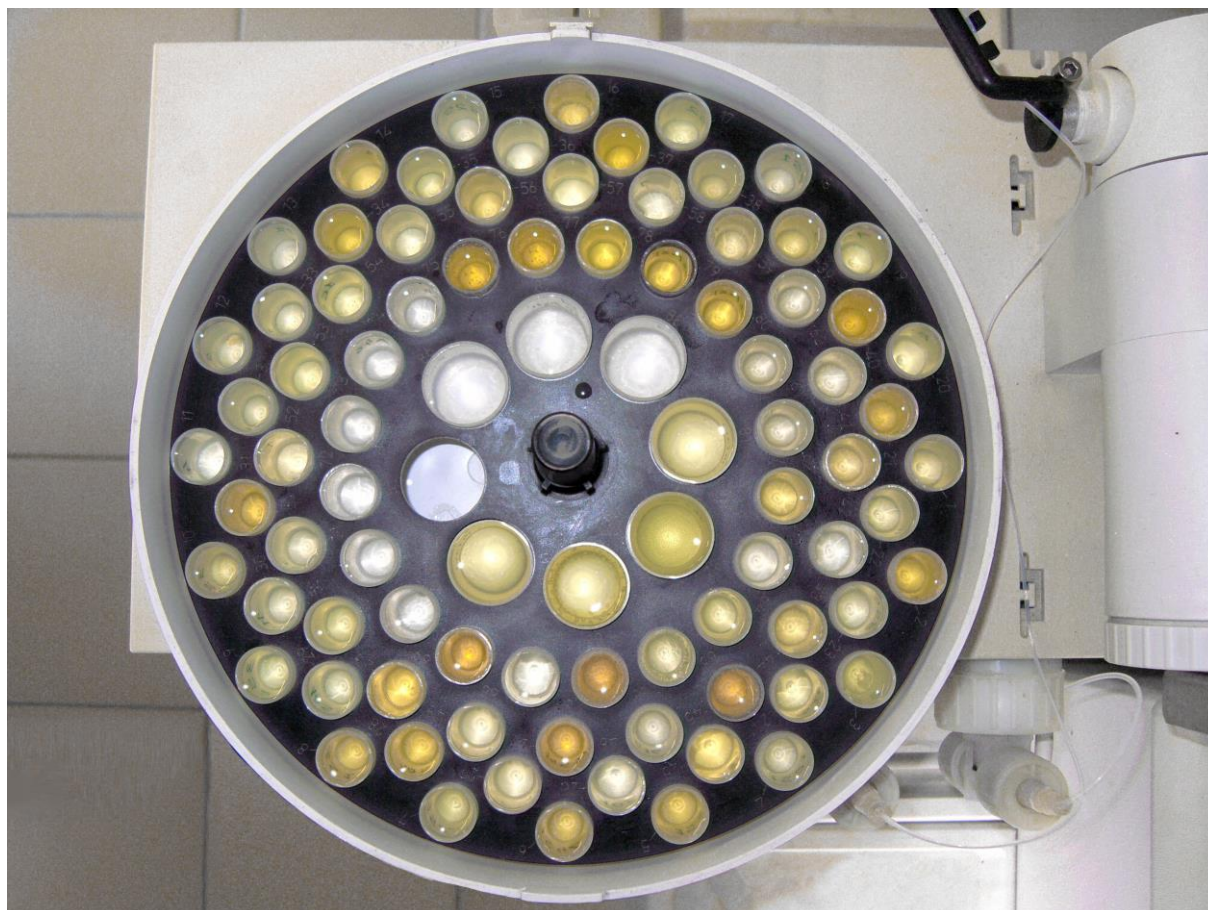
**Figura 12.** A-Tubo de grafite, B-Esquema da plataforma integrada e colocação da amostra (PerkinElmer, 2012).

A operação de medição começa com a introdução de um volume conhecido, neste caso 20  $\mu\text{L}$ , de amostra, com o auxílio de um tubo capilar, no orifício do tubo de grafite da câmara, usando um sistema pipetador automático, a posição do capilar no interior do tubo de grafite é da máxima importância interferindo na qualidade dos resultados. A câmara é então sujeita a um programa de temperatura multipasso em função do analito e da matriz da amostra (Tabela 10). O sinal obtido, em forma de pico é quantificado, integrando a sua área durante todo o período de atomização. A área do pico representa uma contagem de todos os átomos presentes na amostra.

**Tabela 10.** Programa da câmara de grafite.

Passo	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )				Tempo subir (s)	Tempo constante (s)	Fluxo interno gás (mL/min)
	Cd	Cr	Pb	Ni			
1 <sup>o</sup> Secagem	120	120	120	120	5	20	250
2 <sup>o</sup> Secagem	140	140	140	140	15	25	250
3 <sup>o</sup> Pirólise	850	1650	700	1400	10	20	250
4 <sup>o</sup> Atomização	1650	2500	1800	2500	0	5	0
5 <sup>o</sup> Limpeza	2600	2600	2600	2600	1	3	250

As amostras de: sumos de fruta, refrigerantes, concentrados de sumo de frutas e águas de processo, foram colocadas no porta amostra (Figura 13) do pipetador automático do espectrómetro de absorção atômica com câmara de grafite e foi determinado o seu teor em: Cd, Cr, Pb e Ni sobe as condições descritas na Tabela 11, utilizando um espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 300, HGA 850 Graphite furnace e A5 800 Auto sampler.



**Figura 13.** Todas as amostras prontas a analisar, no sistema GFAAS.

**Tabela 11.** Condições de operação para determinação do cádmio, do crómio, do chumbo e do níquel por GFAAS.

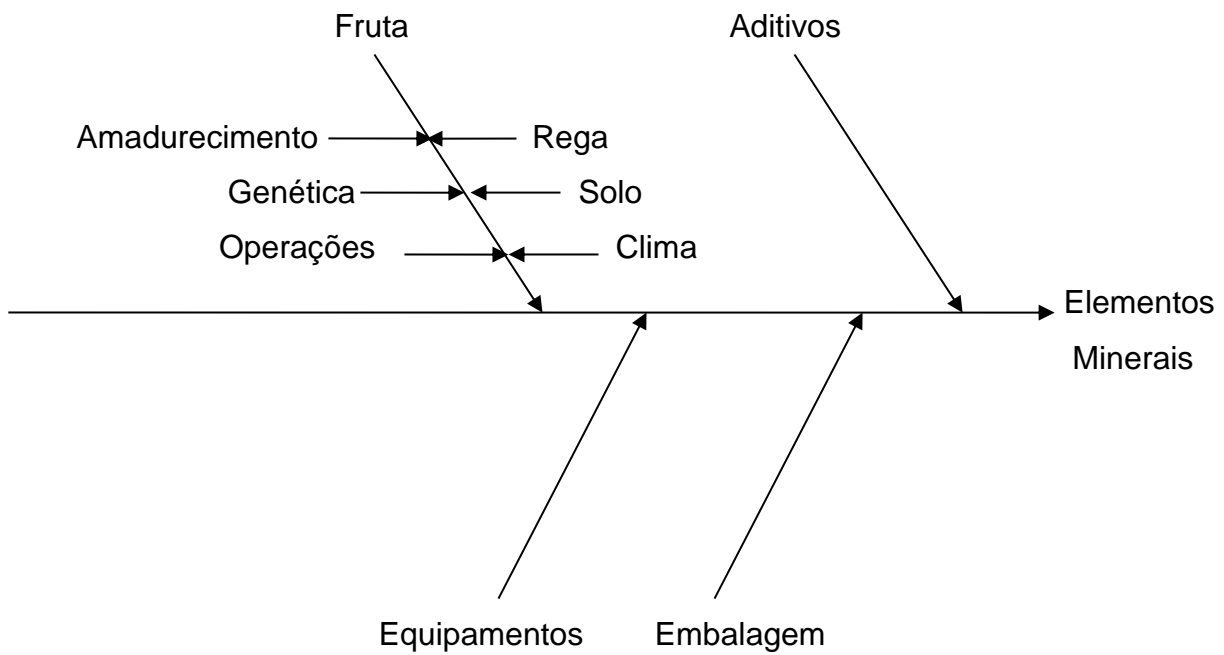
Elemento	Cd	Cr	Pb	Ni
Comprimento de onda (nm)	228,0	357,9	283,3	232,0
Máxima corrente da lâmpada (mA)	15	10	20	25
Largura fenda monocromador (nm)	0,7	0,7	0,7	0,2
Injecção Amostra-Modificador (µL)	20-10	20-5	20-5	20-10
Pontos de calibração (µg/L)	0;0,5;1;5;10	0;5;10;15;20;25	0;2,5;5;10;25;50	0;5;10;25;50;100
Solução padrão 1,000±0,002 (g/L)	Panreac	Panreac	Panreac	Panreac
Declive	0,03682	0,01746	0,00511	0,00389
Ordenada na origem	0,0280	0,0054	0,0118	0,0027
Coefficiente de determinação	0,99894	0,99796	0,99744	0,99924

Como branco, ponto zero da calibração e diluições utilizou-se uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,2 % v/v, preparada a partir de ácido nítrico.

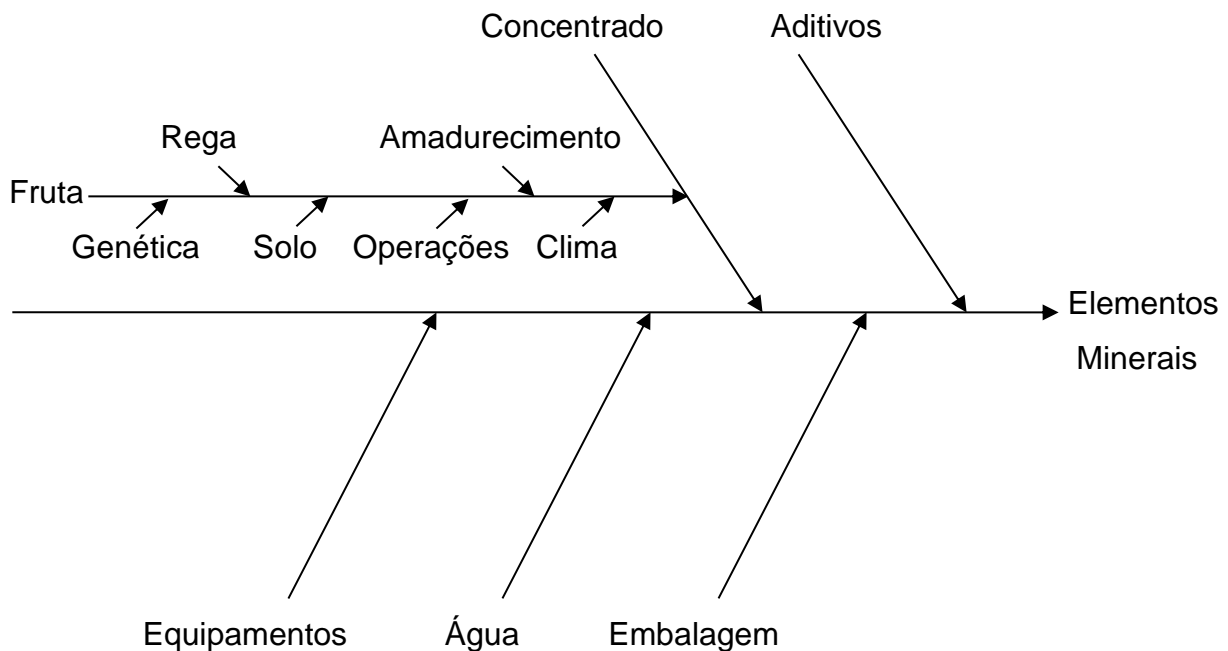
### 3.5. MODELO CAUSAL E MATRIZ DE DADOS

Desde a maturação dos frutos até à obtenção dos produtos de sumos de fruta 100 %, devidamente embalados e prontos a consumir, vários factores potencialmente, intervêm condicionando o seu teor em elementos minerais.

No sentido de fazer uma síntese, enumerando e hierarquizando todos esses factores sobre a qualidade e tecnologia na obtenção industrial de sumos de fruta (Capítulo 2), foram construídos dois diagramas causa efeito, um relativo ao percurso industrial dos sumos de fruta 100 % extraídos da fruta (Figura 14) e outro dos sumos de fruta 100 % obtidos por diluição de concentrados (Figura 15).



**Figura 14.** Diagrama de Ishikawa da presença de elementos minerais em sumos 100 % por extracção.



**Figura 15.** Diagrama de Ishikawa da presença de elementos minerais em sumo 100 %, por diluição.

Com estes diagramas identificamos os factores que potencialmente causam o efeito final que é o teor de elementos minerais nos sumos de fruta, cada causa ou razão é um factor de variação no teor de elementos minerais dos sumos. Toda a informação que foi possível recolher e medir, sobre os factores de variação e o efeito final do teor em elementos minerais dos produtos de sumos de fruta 100 %, foi organizada numa matriz de dados com a estrutura da Tabela 12.

**Tabela 12.** Esquema da matriz de dados.

<b>FACTORES DE VARIAÇÃO</b>	<b>EFEITO FINAL</b>
FRUTA (tipo de frutos)	Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Fe sumo (teor de elementos minerais nos sumos)
% FRUTA (%mistura de frutos)	
ORIGEM (País)	
AGRICULTURA (biológica, convencional)	
TRATAMENTO (pasteurização TP, HPP)	
EMBALAGEM (tipo)	
CONSERVAÇÃO (temperatura/prazo validade)	
PROCESSO (extração, diluição)	
Brix (AIJN,sumo,refrigerante,concentrado)	
Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Fe concentrado (teor de elementos minerais nos concentrados)	
Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Fe água (teor de elementos minerais nas águas)	

Com base nesta tabela podemos inferir sobre a composição microelementar, mais precisamente o teor em Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe dos sumos de fruta 100 %, presentes no mercado português e podemos associar os factores de variação ao efeito final, partindo da hipótese de que o processamento condiciona o teor em elementos minerais dos sumos de fruta 100 %.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os dados obtidos por medição, observação (informação do rótulo) e contacto directo com o fabricante, encontram-se reunidos na matriz de resultados, apresentada no ANEXO I.

Para fazer o tratamento estatístico dos dados foi usado o software IBM SPSS Statistics 20.

### 4.1. DESCRIÇÃO DA AMOSTRA

Os resultados apresentados são resultantes de um conjunto de sessenta e sete amostras de sumos de fruta 100 %, duas amostras de refrigerantes, dez amostras de concentrados e as sete amostras de águas de diluição, encontram-se distribuídas por vinte e uma marcas de produtos (Tabela 13).

**Tabela 13.** Distribuição de frequência do número de amostras de: sumos, refrigerantes, concentrados e águas de diluição; pelas suas marcas.

	NÚMERO DE AMOSTRAS				Total
	Sumo	Refrigerante	Concentrado	Água	
<b>MARCAS</b>					
Continente	6				6
Pascual	1				1
Andros	3				3
Nestlé	1				1
Copa	5				5
Tropicana	1				1
Frutis Natura	2				2
Paquito	4				4
Vita Verde	2				2
Vita Fit	4				4
Pingo Doce	3				3
Santal	3				3
Aucham	4				4
Ceres	9				9
Pura Vida	3				3
Q	5		8	5	18
R		2	2	2	6
Equilíbrio	5				5
Dia	4				4
Juver	1				1
Grove Fresh	1				1
Total	67	2	10	7	86

Relativamente aos diferentes países, fabricantes de sumos de fruta, verificou-se pela análise dos resultados obtidos (Figura 16) que estes são fabricados maioritariamente em Espanha (com aproximadamente 48 %) e em Portugal (com aproximadamente 30 %). Quanto à sua composição em frutos, como mostra a Figura 17, apresentam-se destacadamente em maior número amostras de sumos contendo

apenas um fruto (maçã ou laranja) e nas amostras que contêm dois frutos estão em maioria as que contêm maçã. Também a maçã está presente nas três amostras contendo três ou mais frutos.

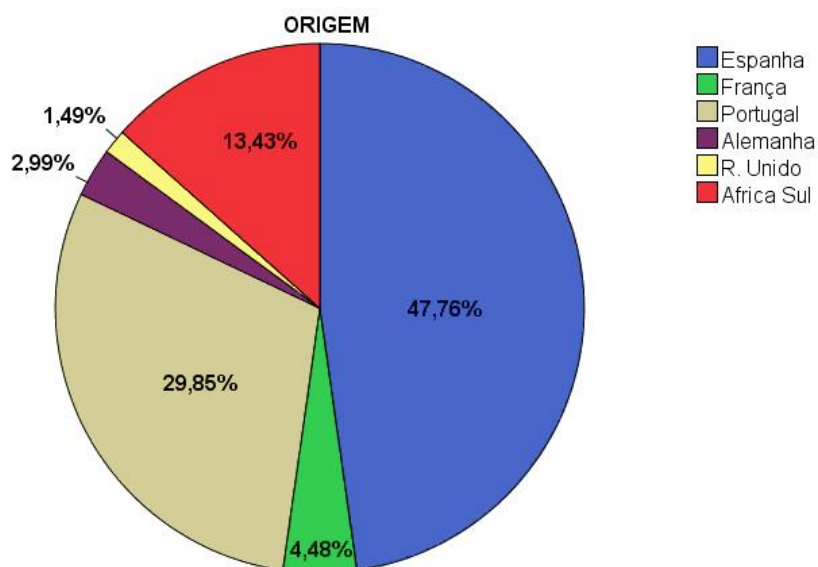


Figura 16. Percentagem de amostras de sumos pelos Países de origem.

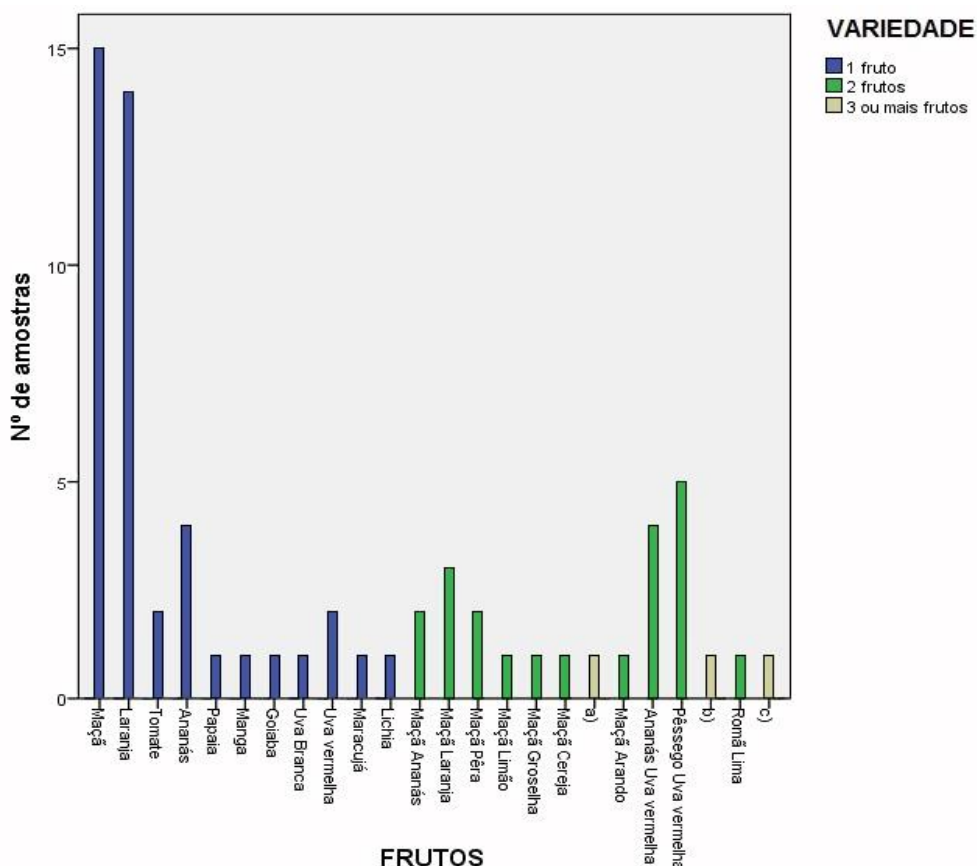
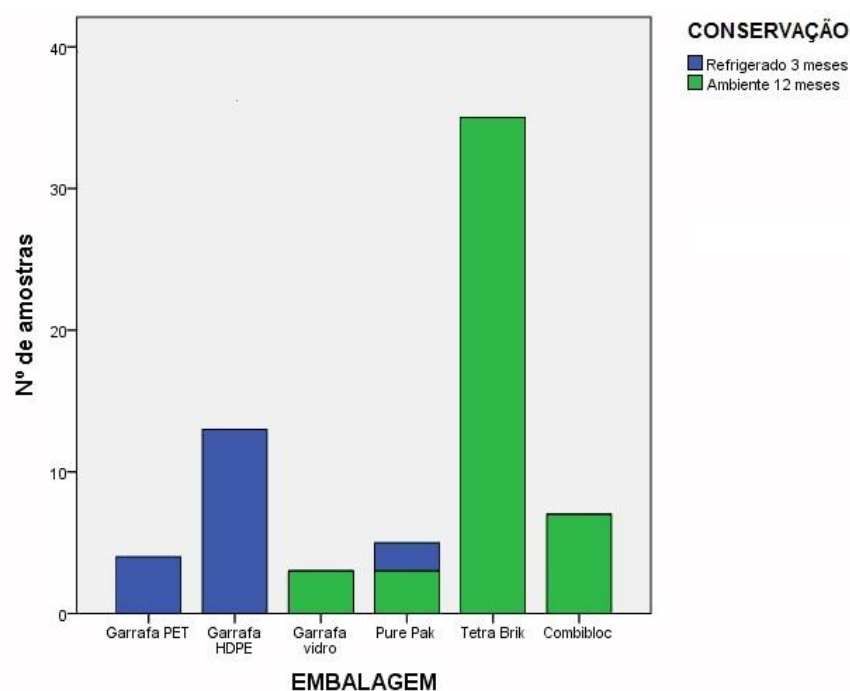


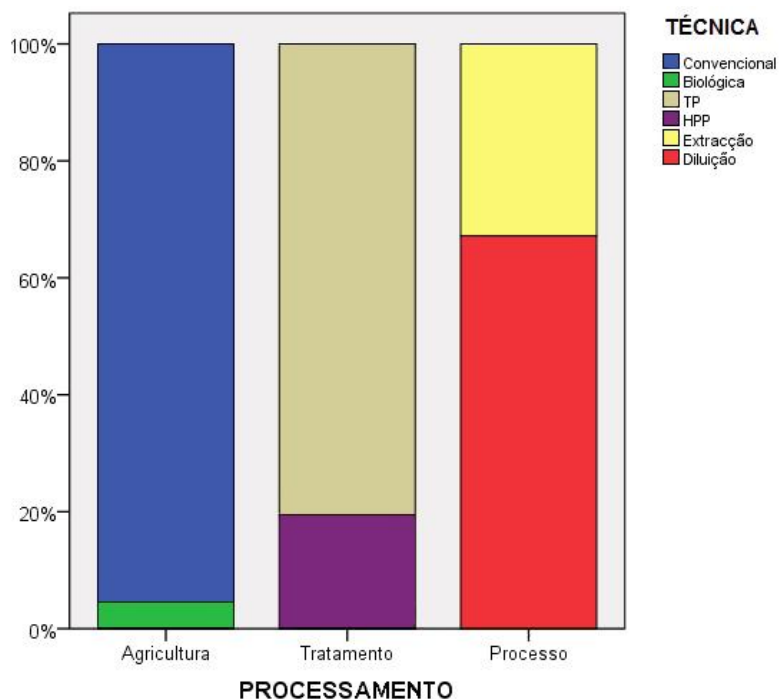
Figura 17. Distribuição do número de amostras de sumos de fruta pela variedade de frutos. a) maçã, laranja, maracujá, banana, b) maçã, laranja, ananás, maracujá, banana, manga, goiaba, c) maçã, laranja, ananás, uva vermelha, banana, maracujá, manga, pêssego, Papaia, Kiwi.

Os sumos de fruta apresentam-se maioritariamente em embalagens Tetra Brik ou Combiblock (Figura 18), que utilizam a mesma tecnologia, embora executada por empresas diferentes, juntamente com garrafas de vidro e pacotes Pure Pack, que contêm sumos conservados à temperatura ambiente com prazo de validade de doze meses. Os sumos conservados por refrigeração com prazo de validade de três meses são embalados em garrafas HDPE ou PET e uma pequena parte também em pacotes Pure Pack.

Na maioria das amostras de sumos de fruta, os frutos são produzidos por agricultura convencional e só uma pequena parte, 5 %, por agricultura biológica (Figura 19). O processo de pasteurização inclui o tratamento por alta pressão, 19 %, e o restante por tratamento térmico. O processo de diluição de concentrados prevalece sobre o de extracção directa da fruta espremida, para a obtenção dos sumos, respetivamente 67 % e 33 %.

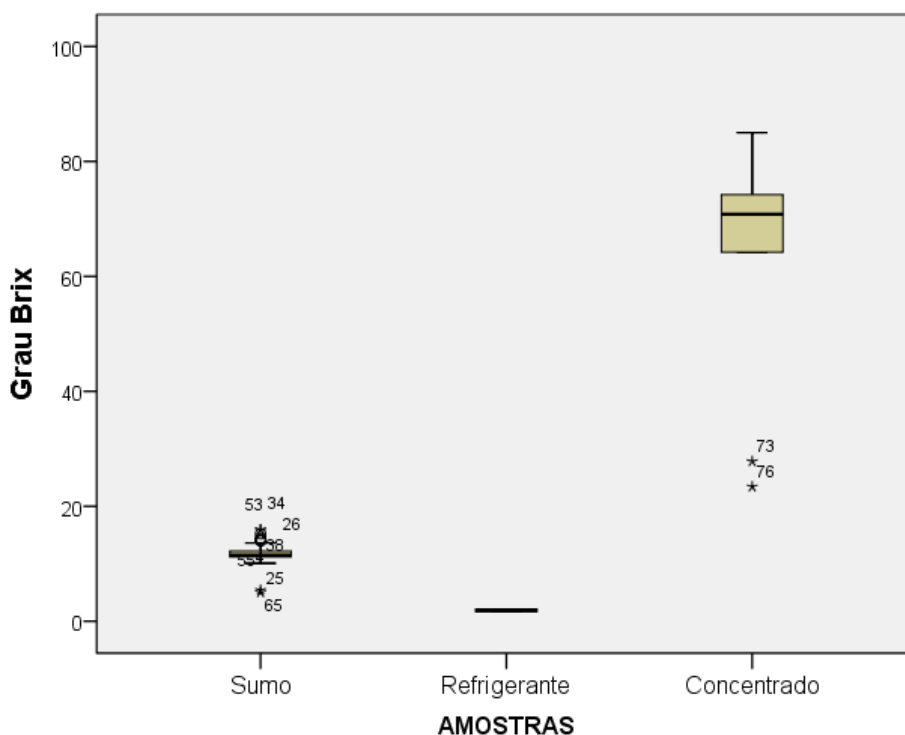


**Figura 18.** Distribuição de frequência das amostras de sumos de fruta, pelo tipo de embalagem e condições de conservação.



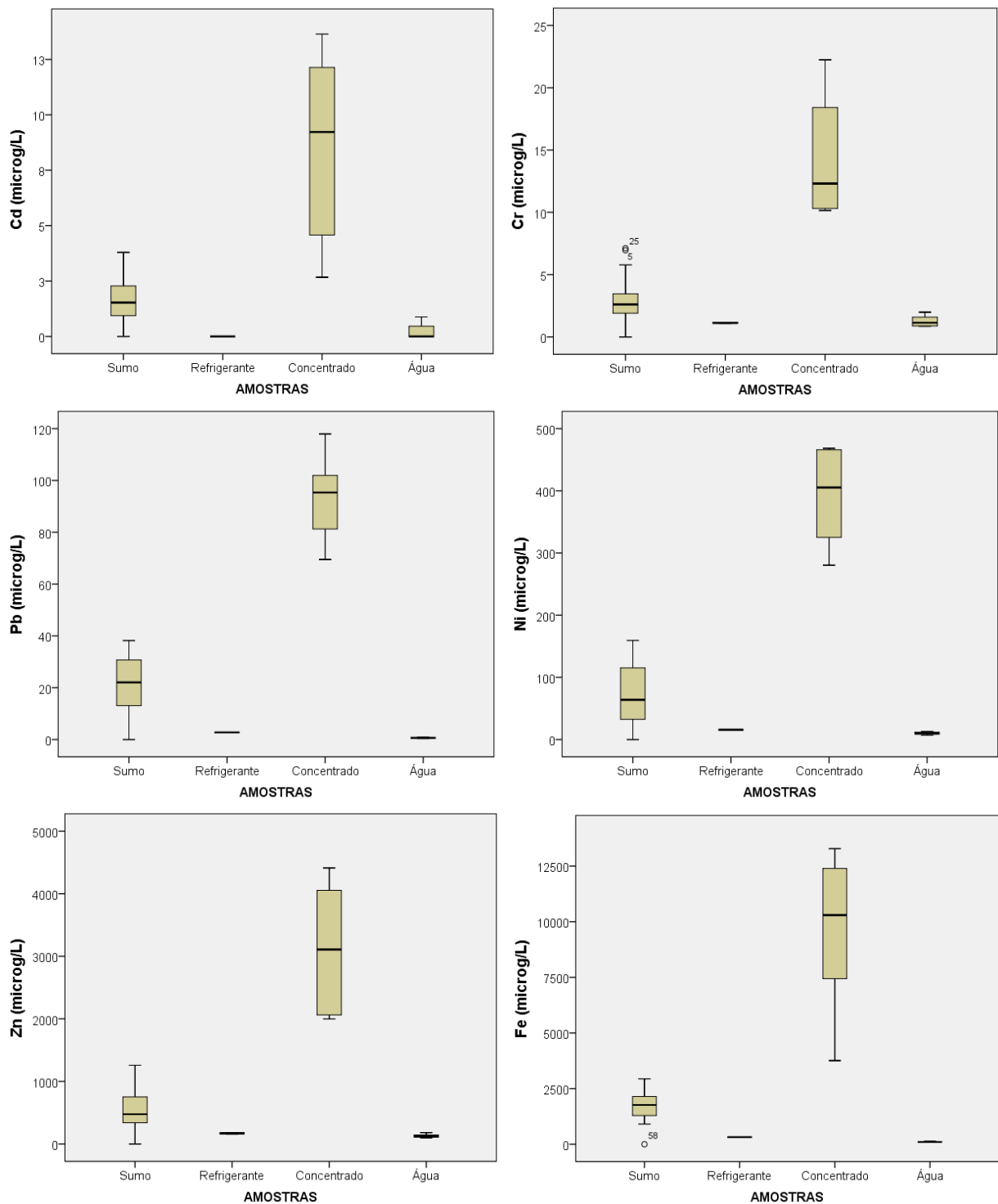
**Figura 19.** Percentagem de amostras dos sumos de fruta por várias técnicas de processamento.

Os valores Brix obtidos para as amostras de sumos variam entre 5,0 e 15,9 °Bx sendo em média 11,8 °Bx. No caso dos dois refrigerantes os valores variam entre 1,7 e 2,1 °Bx sendo a sua média de 1,9 °Bx. No que respeita às dez amostras de concentrados de sumos os valores variam entre 23,4 e 85,0 °Bx, sendo em média 64,4 °Bx (Figura 20). A graduação Brix, indicando o teor de açúcar característico de cada um destes produtos é, como seria de esperar, elevada no caso dos concentrados, baixa no caso dos sumos e muito baixa no caso dos refrigerantes.



**Figura 20.** Diagrama de extremos e quartis da graduação Brix, evidenciando a sua variação em: sumos, refrigerantes e concentrados.

O teor (em  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) de alguns elementos minerais nas amostras encontra-se descrito pelos gráficos da Figura 21, diagramas de extremos e quartis das concentrações, dos vários elementos analisados em amostras de sumos, refrigerantes, concentrados e águas. Como seria de esperar, o teor médio de cada elemento no concentrado é sempre superior ao do sumo e os teores dos minerais nos refrigerantes e águas de diluição são baixos. De uma forma geral, de acordo com a gama de concentração das amostras de sumos, os elementos neles analisados mostram a seguinte ordem de grandeza de concentração:  $\text{Cd} < \text{Cr} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Fe}$ .



**Figura 21.** Diagramas de extremos e quartis dos teores em: Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe das diversas amostras de sumos, refrigerantes concentrados e águas.

## 4.2. INFERÊNCIA

Para verificar se as distribuições populacionais das variáveis diferem significativamente do modelo matemático da distribuição normal, foi feito o teste de aderência à normal, teste Kolmogorov-Smirnov com correcção de Lilliefors e o teste de Shapiro Wilk.

As hipóteses destes testes são:  $H_0: x \sim \text{normal}$ ,  $H_1: x \neq \text{normal}$ , rejeita-se  $H_0$  se  $p \leq \alpha$  e o teste de Shapiro-Wilk utiliza-se para amostras de pequena dimensão,  $n < 30$ . Neste caso, todos os valores dos teores de elementos minerais medidos nos sumos, assumiram-se normalmente distribuídos, não rejeitando  $H_0$ , para o nível de significância  $\alpha = 0,05$  uma vez que  $\text{Sig.} = p > 0,05$  (Tabela 14). Já no que diz respeito aos valores de grau Brix medidos nos sumos, não se encontram normalmente distribuídos, bem como todas as variáveis do conjunto % fruta.

**Tabela 14.** Teste K-S e Shapiro-Wilk aos teores de elementos minerais em sumos.

	Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup>			Shapiro-Wilk		
	Estatística	gl	Sig.	Estatística	gl	Sig.
<i>Cd sumo</i>	,092	67	<b>,200*</b>	,977	67	,261
<i>Cr sumo</i>	,087	67	<b>,200*</b>	,969	67	,096
<i>Pb sumo</i>	,085	67	<b>,200*</b>	,960	67	,032
<i>Ni sumo</i>	,101	67	<b>,089</b>	,933	67	,001
<i>Zn sumo</i>	,101	67	<b>,086</b>	,961	67	,033
<i>Fe sumo</i>	,096	67	<b>,200*</b>	,964	67	,048

\*. Este é um limite inferior da verdadeira significância.

a. Correcção da significância de Lilliefors.

### 4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUMOS DE FRUTA

Partindo dos valores obtidos para as amostras de sumos, estimou-se o parâmetro teor médio de Cd, Cr, Pb, Ni, Zn e Fe (Tabela 15), em sumos de fruta calculando intervalos com o nível de confiança de 95 %, de forma a que haja 95 % de probabilidade de que o intervalo apresentado contenha a média populacional do teor em elementos minerais, assinalados, dos sumos de fruta do mercado Português.

**Tabela 15.** Valor médio e intervalo de confiança a 95 % do teor em elementos minerais, de sumos de fruta 100 % do mercado Português.

	Média ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Intervalo de confiança, da média, a 95 %	
		Inferior ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Superior ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
<i>Cd sumo</i>	<b>1,597</b>	<b>1,374</b>	<b>1,819</b>
<i>Cr sumo</i>	<b>2,767</b>	<b>2,380</b>	<b>3,153</b>
<i>Pb sumo</i>	<b>20,753</b>	<b>18,104</b>	<b>23,402</b>
<i>Ni sumo</i>	<b>73,368</b>	<b>60,894</b>	<b>85,842</b>
<i>Zn sumo</i>	<b>545,887</b>	<b>483,047</b>	<b>608,727</b>
<i>Fe sumo</i>	<b>1791,803</b>	<b>1653,533</b>	<b>1930,072</b>

A bibliografia existente sobre os níveis de ocorrência destes elementos em sumos de fruta e até na fruta é escassa, direccionada para o mercado ou a produção de determinado país e por vezes para determinado produto, por exemplo: sumos de bagas do mercado Sérvio (Ristic et al., 2011) ou romãs do mercado da Africa do Sul (Fawole e Opara, 2013).

Contudo no caso do cádmio, ele surge em teores até  $1,2 \mu\text{gL}^{-1}$  em diversos sumos de fruta do mercado Brasileiro (Tormen et al., 2011). O crómio foi detectado no intervalo  $0-17,61 \mu\text{gL}^{-1}$  em noventa sumos de fruta do mercado Espanhol (Garcia et al., 1999). Em sumos de fruta do mercado Brasileiro foi detectado chumbo no intervalo  $0,1-2,1 \mu\text{gL}^{-1}$  (Tormen et al., 2011) e também até ao limite de  $129 \mu\text{gL}^{-1}$  (Froes et al., 2009).

Quanto ao níquel ele foi detectado em valores até  $180 \mu\text{gL}^{-1}$ , em sumos do mercado Brasileiro (Tormen et al., 2011; Simpkins et al., 2000; Froes et al., 2009). Foi detectado zinco em sumos de laranja Australianos, no intervalo  $120-680 \mu\text{gkg}^{-1}$  (Simpkins et al., 2000) e em sumos de fruta do Brasil entre  $86,7-1122,5 \mu\text{gL}^{-1}$  (Nascentes et al., 2004), de referir que a densidade relativa ( $20^{\circ}\text{C}$ ) média dos sumos de fruta calculada com base na Tabela 3 é de 1,04. O ferro foi detectado em sumos de fruta do mercado Australiano no intervalo  $20-1800 \mu\text{gkg}^{-1}$  (Simpkins et al., 2000) e em sumos de baga do mercado Sérvio no intervalo  $300-2100 \mu\text{gkg}^{-1}$  (Ristic et al., 2011).

Os resultados médios obtidos na tabela 15 apresentam-se quase todos abaixo ou muito próximo do correspondente valor máximo observado, referenciado na bibliografia, a variação apresentada pelos resultados da bibliografia reflecte o percurso particular de cada produto quanto ao seu cultivo e processamento.

Para avaliar a uniformidade do critério de diluição dos sumos, verificou-se até que ponto os sumos de fruta do mercado Português seguem as recomendações europeias, em matéria da graduação Brix.

Uma vez que os valores mínimos de referência para o mercado europeu se encontram tabelados pela AIJN (Tabela 3), para sumos puros, sem mistura de frutos, em primeiro lugar foi calculada a graduação Brix dos sumos com misturas de frutos, entrando com um peso em percentagem da quantidade de cada fruto componente da mistura. Seguidamente foi feito um teste de Wilcoxon das variáveis *Brix sumo* e *Brix AIJN* (Tabela 16), um teste não paramétrico já que estas variáveis não apresentam distribuição normal.

**Tabela 16.** Teste de Wilcoxon às variáveis *Brix sumo* e *Brix AIJN*.

Diferenças ordenadas				Estatística do teste <sup>d</sup>		
		N	Média	Soma	Brix sumo - Brix AIJN	
<i>Brix sumo</i> - <i>Brix AIJN</i>	Difer. Negativas	9 <sup>a</sup>	25,17	226,50	Z	-4,664 <sup>e</sup>
	Difer. Positivas	47 <sup>b</sup>	29,14	1369,50	Sig. Assimpt.(bilateral)	,000
	Empates	10 <sup>c</sup>			Sig. Exacta (bilateral)	,000
	Total	66			Sig. Exacta (unilateral)	,000

a. *Brix sumo* < *Brix AIJN*  
b. *Brix sumo* > *Brix AIJN*  
c. *Brix sumo* = *Brix AIJN*

d. Teste Wilcoxon às diferenças assinaladas  
e. Baseado em diferenças negativas.

O teste de Wilcoxon compara medianas populacionais de amostras emparelhadas, e as hipóteses são:  $H_0: \mu_{1/2} = \mu'_{1/2}$ ,  $H_1: \mu_{1/2} \neq \mu'_{1/2}$ , rejeitando-se  $H_0$  se  $p \leq \alpha$ . Neste caso rejeita-se a hipótese nula, com o nível de significância de  $\alpha = 0,05$  uma vez que Sig. Exacta (bilateral) =  $p < 0,05$ , ou seja as graduações *Brix sumo* e *Brix AIJN* são estatisticamente diferentes. Contudo pode-se verificar que só 14 % dos valores Brix encontrados nos sumos se encontram abaixo dos valores mínimos da AIJN.

#### 4.2.2. ASSOCIAÇÃO DE VARIÁVEIS I

A variável *Brix sumo* e as variáveis do conjunto % *fruta*, não se apresentam normalmente distribuídas. A correlação bivariada de Spearman das variáveis *Brix sumo* e das variáveis do conjunto % *fruta*, com o teor em elementos minerais medidos nos sumos de fruta deu coeficientes indicando uma fraca associação entre estas variáveis. Dos resultados obtidos verificou-se que as correlações mais fortes foram: *Ananás* com *Fe sumo* (0,475), *Uva vermelha* com *Zn sumo* (0,470), *Uva vermelha* com *Fe sumo* (0,517) e *Brix sumo* com *Fe sumo* (0,446) (Tabela 17).

A correlação das variáveis qualitativas: *fruta*, *origem*, *agricultura*, *tratamento*, *embalagem*, *conservação* e *processo* com o efeito final teor em elementos minerais nos sumos de fruta, pelo cálculo do coeficiente de correlação Eta, apresentou-se significativa no caso das variáveis: *origem* com *Pb sumo* (0,482), *embalagem* com *Ni sumo* (0,445) e forte entre a variável *fruta* com todas as variáveis de teor de elementos minerais, respectivamente com: *Cd sumo* (0,715), *Cr sumo* (0,634), *Pb sumo* (0,551), *Ni sumo* (0,598), *Zn sumo* (0,902) e *Fe sumo* (0,884) (Tabela 18).

**Tabela 17.** Resultados significativos da correlação de Spearman entre o teor mineral de sumos e todas as outras variáveis quantitativas da matriz de dados.

		<i>Zn sumo</i>	<i>Fe sumo</i>
<i>Ananás</i>	Correlação de Spearman		<b>,475**</b>
	Sig. (bilateral)		,000
	N		66
<i>Uva vermelha</i>	Correlação de Spearman	<b>,470**</b>	<b>,517**</b>
	Sig. (bilateral)	,000	,000
	N	66	66
<i>Brix sumo</i>	Correlação de Spearman		<b>,446**</b>
	Sig. (bilateral)		,000
	N		67

\*\* . A correlação tem significância ao nível 0,01 (bilateral).

**Tabela 18.** Resultados significativos do coeficiente Eta entre o teor mineral de sumos e todas as outras variáveis não quantitativas da matriz de dados.

		<i>Cd sumo</i>	<i>Cr sumo</i>	<i>Pb sumo</i>	<i>Ni sumo</i>	<i>Zn sumo</i>	<i>Fe sumo</i>
<i>Fruta</i>	Coeficiente Eta	<b>,715</b>	<b>,634</b>	<b>,551</b>	<b>,598</b>	<b>,902</b>	<b>,884</b>
<i>Origem</i>	Coeficiente Eta			<b>,482</b>			
<i>Embalagem</i>	Coeficiente Eta				<b>,445</b>		

Para obter a correlação bivariada de Pearson do teor em elementos minerais nos sumos de fruta e o teor de elementos minerais nos concentrados e nas águas de diluição, foi feita com uma matriz de dados só para as marcas Q e S, já que são as únicas em que se possui esses dados. Os valores dos refrigerantes foram transformados de maneira a compensar a sua alta diluição multiplicando-os pelo quociente dos valores médios  $Brix_{sumo}/Brix_{refrigerante} = 6,2$ .

O teste de aderência à normalidade de K-S (Tabela 19) deu para o nível de significância de  $\alpha = 0,05$ , no caso dos sumos+refrigerantes e concentrados todas as variáveis normais.

No caso da água de diluição, há um desvio da normalidade da variável *Cd água*, mas apesar deste desvio considerou-se a aproximação à normal e foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 20), entre todas estas variáveis.

As correlações verificadas são positivas e elevadas entre as seguintes variáveis: *Cd sumo+r* com *Cd concentrado* (0,842), *Pb sumo+r* com *Cd concentrado* (0,577), *Cd sumo+r* com *Cr concentrado* (0,817), *Pb sumo+r* com *Cr concentrado* (0,685), *Cd sumo+r* com *Pb concentrado* (0,572), *Pb sumo+r* com *Pb concentrado* (0,810), *Fe sumo+r* com *Fe concentrado* (0,616), *Cd sumo+r* com *Cd água* (0,852), *Pb sumo+r* com *Cd água* (0,784), *Pb sumo+r* com *Cr água* (0,682), *Cd sumo+r* com *Pb água* (0,603), *Cd sumo+r* com *Ni água* (0,493), *Pb sumo+r* e *Ni água* (0,637), *Cd sumo+r* com *Zn água* (0,830), *Cd sumo+r* com *Fe água* (0,735) e *Pb sumo+r* com *Fe água* (0,869).

**Tabela 19.** Teste K-S e Shapiro-Wilk aos teores minerais de: sumos+refrigerantes, concentrados e águas de diluição.

	Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup>			Shapiro-Wilk		
	Estatística	gl	Sig.	Estatística	gl	Sig.
<i>Cd sumo+r</i>	,209	10	<b>,200*</b>	,896	10	,200
<i>Cr sumo+r</i>	,250	10	<b>,078</b>	,824	10	,028
<i>Pb sumo+r</i>	,242	10	<b>,101</b>	,904	10	,244
<i>Ni sumo+r</i>	,212	10	<b>,200*</b>	,936	10	,507
<i>Zn sumo+r</i>	,260	10	<b>,054</b>	,941	10	,565
<i>Fe sumo+r</i>	,204	10	<b>,200*</b>	,888	10	,163
<i>Cd concentrado</i>	,175	10	<b>,200*</b>	,916	10	,327
<i>Cr concentrado</i>	,213	10	<b>,200*</b>	,849	10	,057
<i>Pb concentrado</i>	,130	10	<b>,200*</b>	,952	10	,691
<i>Ni concentrado</i>	,254	10	<b>,067</b>	,842	10	,047
<i>Zn concentrado</i>	,171	10	<b>,200*</b>	,906	10	,257
<i>Fe concentrado</i>	,197	10	<b>,200*</b>	,927	10	,415
<i>Cd água</i>	,395	10	<b>,000</b>	,562	10	,000
<i>Cr água</i>	,262	10	<b>,051</b>	,894	10	,188
<i>Pb água</i>	,256	10	<b>,062</b>	,886	10	,155
<i>Ni água</i>	,234	10	<b>,129</b>	,893	10	,186
<i>Zn água</i>	,250	10	<b>,077</b>	,843	10	,047
<i>Fe água</i>	,245	10	<b>,091</b>	,820	10	,025

\*. Este é um limite inferior da verdadeira significância.

a. Correção da significância de Lilliefors

**Tabela 20.** Resultados significativos da correlação de Pearson do teor mineral de: sumos+refrigerantes, concentrados e águas de diluição.

		<i>Cd sumo+r</i>	<i>Cr sumo+r</i>	<i>Pb sumo+r</i>	<i>Ni sumo+r</i>	<i>Zn sumo+r</i>	<i>Fe sumo+r</i>
<i>Cd concentrado</i>	Correlação de Pearson	<b>,842**</b>	<b>-,497</b>	<b>,577</b>			
	Sig. (bilateral)	,002	,144	,081			
	N	10	10	10			
<i>Cr concentrado</i>	Correlação de Pearson	<b>,817**</b>		<b>,685*</b>			
	Sig. (bilateral)	,004		,029			
	N	10		10			
<i>Pb concentrado</i>	Correlação de Pearson	<b>,572</b>	<b>-,480</b>	<b>,810**</b>		<b>-,709*</b>	
	Sig. (bilateral)	,084	,160	,004		,022	
	N	10	10	10		10	
<i>Ni concentrado</i>	Correlação de Pearson		<b>-,689</b>			<b>-,630</b>	
	Sig. (bilateral)		,027			,051	
	N		10			10	
<i>Fe concentrado</i>	Correlação de Pearson						<b>,616</b>
	Sig. (bilateral)						,058
	N						10
<i>Cd água</i>	Correlação de Pearson	<b>,852**</b>		<b>,784**</b>			
	Sig. (bilateral)	,002		,007			
	N	10		10			
<i>Cr água</i>	Correlação de Pearson		<b>-,521</b>	<b>,682*</b>		<b>-,972**</b>	
	Sig. (bilateral)		,123	,030		,000	
	N		10	10		10	
<i>Pb água</i>	Correlação de Pearson	<b>,603</b>	<b>-,584</b>		<b>-,845**</b>		
	Sig. (bilateral)	,065	,077		,002		
	N	10	10		10		
<i>Ni água</i>	Correlação de Pearson	<b>,493</b>		<b>,637</b>			
	Sig. (bilateral)	,148		,048			
	N	10		10			
<i>Zn água</i>	Correlação de Pearson	<b>,830**</b>			<b>-,505</b>		
	Sig. (bilateral)	,003			,136		
	N	10			10		
<i>Fe água</i>	Correlação de Pearson	<b>,735**</b>		<b>,869**</b>			
	Sig. (bilateral)	,015		,001			
	N	10		10			

\*\* . A correlação tem significância ao nível 0,01 (bilateral).

\* . A correlação tem significância ao nível 0,05 (bilateral).

A correlação apresentou-se negativa, significativa no caso de: *Cr sumo+r* com *Cd concentrado* (-0,497), *Cr sumo+r* com *Pb concentrado* (-0,480), *Zn sumo+r* com *Pb concentrado* (-0,709), *Cr sumo+r* com *Ni concentrado* (-0,689), *Zn sumo+r* com *Ni concentrado* (-0,630), *Cr sumo+r* com *Cr água* (-0,521), *Zn sumo+r* com *Cr água* (-0,972) e *Cr sumo+r* com *Pb água* (-0,584), *Ni sumo+r* com *Pb água* (-0,845) e *Ni sumo+r* com *Zn água* (-0,505).

### 4.2.3. CLASSIFICAÇÃO E REDUÇÃO DA DIMENSÃO DOS DADOS

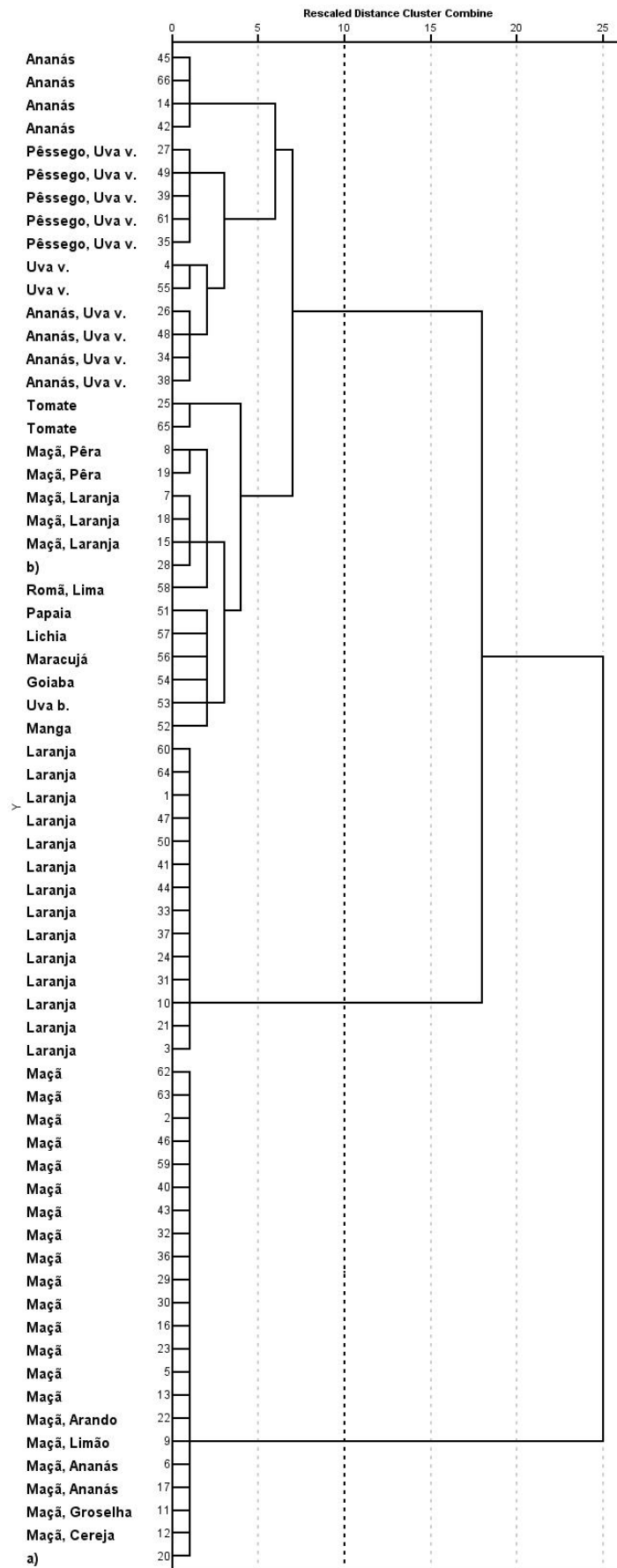
Tentou-se também explicar o padrão de correlação entre o conjunto de variáveis observadas, simplificando previamente os dados através da redução do número de variáveis necessárias para as descrever.

No caso da informação relativa à composição dos sumos em tipos e quantidade relativa, expressa em percentagem de frutos, esta apresenta-se muito dispersa por uma grande quantidade de variáveis vinte e uma, uma por cada fruto.

No sentido de agrupar toda esta informação, fez-se uma análise hierárquica de agrupamentos do conjunto de variáveis % *fruta*, classificando-as pelos frutos contidos em cada amostra. O agrupamento/classificação das variáveis foi efectuado com o método de agregação de Ward, usando a distância euclidiana quadrada como medida de dissemelhança entre variáveis.

O número de três grupos retidos, foi decidido com base na observação do dendrograma mostrado na Figura 22, no qual à distância dez se distinguem facilmente, cada um apresentando frutas características: o primeiro o mais complexo, referente a trinta amostras de vários frutos, predominando ananás, uva vermelha, pêssigo, o tomate, a pêra, a romã e os frutos tropicais; o segundo referente a catorze amostras de laranja e o último, o terceiro, referente a vinte e duas amostras de maçã.

Com base nesta classificação foi definida uma variável *GRUPFRUTA* contendo a diferenciação destes grupos. De notar que esta classificação não se apresenta correspondente com nenhuma das classificações utilizadas na indústria de processamento.



**Figura 22.** Dendrograma da análise de agrupamentos, Ward, distância euclidiana quadrada, do conjunto de variáveis % *fruta*, dos sumos.

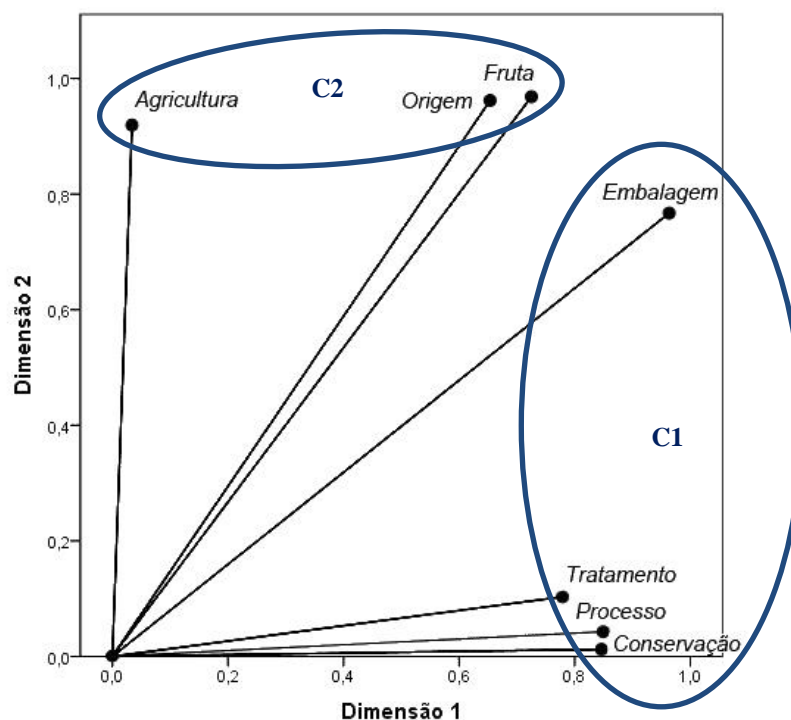
Para resumir a informação presente nas variáveis: *fruta*, *origem*, *agricultura*, *tratamento*, *embalagem*, *conservação* e *processo*, fez-se uma análise de correspondência múltipla.

Foram extraídos dois componentes: componente 1 e componente 2 (Tabela 21) que definem um espaço bidimensional onde foram representados os pontos correspondentes às variáveis (Figura 23). Podem observar-se as variáveis ligadas ao componente 1,  $C1 = \text{tratamento} + \text{embalagem} + \text{conservação} + \text{processo}$  e as variáveis ligadas ao componente 2,  $C2 = \text{fruta} + \text{agricultura} + \text{origem}$ .

**Tabela 21.** Matriz de componentes principais extraídos da análise de correspondência múltipla das variáveis: *fruta*, *origem*, *agricultura*, *tratamento*, *embalagem*, *conservação* e *processo*.

	Componente	
	1	2
<i>Fruta</i>	,725	<b>,969</b>
<i>Origem</i>	,654	<b>,962</b>
<i>Agricultura</i>	,034	<b>,920</b>
<i>Tratamento</i>	<b>,779</b>	,103
<i>Embalagem</i>	<b>,963</b>	,767
<i>Conservação</i>	<b>,846</b>	,012
<i>Processo</i>	<b>,849</b>	,043
Valor próprio	4,851	3,775
Variância explicada (%)	69,296	53,936
$\alpha$ de Cronbach	<b>,926</b>	<b>,858</b>

A análise de correspondência múltipla atribui valores numéricos às classes nominais das variáveis originais, de tal modo que essa quantificação possui propriedades métricas. O  $\alpha$  de Cronbach mede a consistência interna da escala de medida de cada componente, neste caso os componentes apresentam consistência interna: muito boa (0,926) no caso do componente 1 e boa (0,858) no caso do componente 2.



**Figura 23.** Representação das variáveis: *fruta, origem, agricultura, tratamento, embalagem, conservação e processo*, no espaço fase dos componentes.

Desta análise foram definidas duas variáveis: *CULTIVO* e *FABRICAÇÃO* em substituição das três variáveis: *fruta, origem* e *agricultura* e em substituição das quatro variáveis: *embalagem, conservação, tratamento* e *processo*, respectivamente. A primeira representando a produção agrícola subjacente à obtenção dos frutos e a segunda o processamento industrial para a obtenção dos sumos de fruta.

A análise factorial às variáveis, teor de elementos minerais em sumos, por extracção dos componentes principais, com rotação varimax e normalização de Kaiser é dificilmente aceitável já que o teste de KMO = 0,5 pese embora o teste de esfericidade Sig. < 0,05 (Tabela 22).

Foram extraídos três factores: componente 1, componente 2 e componente 3 (Tabela 23) que diferem entre si num espaço tridimensional onde foram representados os pontos correspondentes às variáveis (Figura 24), observando-se três agrupamentos: um ligado ao componente 3, C3=Cd *sumo*, outro ligado ao componente 1, C1=Cr *sumo*+Pb *sumo*+Ni *sumo* e um terceiro ligado ao componente 2, C2=Fe *sumo*+Zn *sumo*. Como se tratam de variáveis de escala de medição foi necessário avaliar a sua consistência interna através do cálculo do alfa de Cronbach: o componente 1 apresentou um valor inadmissível (0,217) e o componente 2 apresentou um valor fraco (0,658).

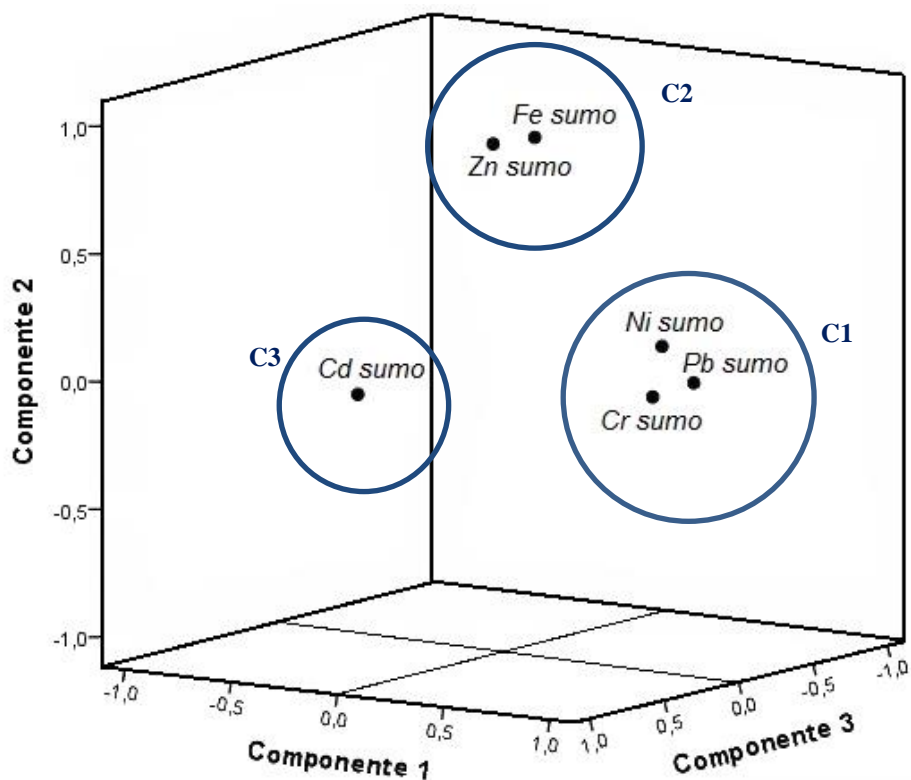
**Tabela 22.** Teste de KMO e de esfericidade às variáveis: *Cd sumo*, *Cr sumo*, *Pb sumo*, *Ni sumo*, *Zn sumo* e *Fe sumo*.

Medida Kaiser-Meyer-Olkin da adequação da amostragem.		<b>,497</b>
Teste de esfericidade de Bartlett's	Aprox. Qui-quadrado	98,522
	gl	15
	Sig.	<b>,000</b>

**Tabela 23.** Matriz de componentes rodada das variáveis: *Cd sumo*, *Cr sumo*, *Pb sumo*, *Ni sumo*, *Zn sumo* e *Fe sumo*.

	Componente		
	1	2	3
<i>Cd sumo</i>	-,001	,047	<b>,970</b>
<i>Cr sumo</i>	<b>,868</b>	,010	,229
<i>Pb sumo</i>	<b>,897</b>	,032	-,006
<i>Ni sumo</i>	<b>,607</b>	,129	-,206
<i>Zn sumo</i>	,044	<b>,906</b>	,138
<i>Fe sumo</i>	,094	<b>,902</b>	-,087
Valor próprio	2,081	1,519	1,052
Variância explicada (%)	34,689	25,319	17,538
$\alpha$ de Cronbach	<b>,217</b>	<b>,658</b>	

Método extracção: Análise de componentes principais.  
Método de rotação: Várimax com normalização Kaiser.  
Rotação convergente em 3 iterações.



**Figura 24.** Representação das variáveis, teor de elemento mineral em sumos, no espaço fase dos componentes.

Estes agrupamentos correspondem a intervalos na ordem de grandeza das concentrações médias obtidas, dos elementos minerais analisados: componente 3 inferior, componente 1 intermédio e componente 2 superior.

Desta análise foram definidas três novas variáveis: *CINFERIOR*, *CINTERMÉDIA* e *CSUPERIOR* em substituição da variável *Cd sumo*, das três variáveis: *Cr sumo*, *Pb sumo*, *Ni sumo* e das duas variáveis: *Zn sumo* e *Fe sumo*, respectivamente.

#### 4.2.4. ASSOCIAÇÃO DE VARIÁVEIS II

Foi medido o grau de associação entre algumas das novas variáveis definidas pelas: análise de clusters hierárquica, análise de correspondência múltipla e análise factorial, (ANEXO II), calculando o coeficiente de correlação ró de Spearman, já que só as variáveis: *CINFERIOR*, *Cr sumo*, *Pb sumo*, *Ni sumo* e *CSUPERIOR* apresentam distribuição normal (Tabela 24).

A correlação apresentou-se positiva, forte no caso das variáveis: *CSUPERIOR* com *GRUPFRUTA* (0,595) e *CSUPERIOR* com *Brix sumo* (0,495).

**Tabela 24.** Correlação de Spearman das novas variáveis definidas.

		<i>CINFERIOR</i>	<i>Cr sumo</i>	<i>Pb sumo</i>	<i>Ni sumo</i>	<i>CSUPERIOR</i>
<i>GRUPFRUTA</i>	Correlação de Spearman	-,222	-,087	-,042	,046	<b>,595**</b>
	Sig. (bilateral)	,073	,487	,735	,716	,000
	N	66	66	66	66	66
<i>CULTIVO</i>	Correlação de Spearman	,147	,011	,291*	,215	-,012
	Sig. (bilateral)	,237	,928	,017	,081	,926
	N	67	67	67	67	67
<i>FABRICAÇÃO</i>	Correlação de Spearman	-,057	-,138	,035	,017	,287*
	Sig. (bilateral)	,645	,264	,777	,890	,019
	N	67	67	67	67	67
<i>Brix sumo</i>	Correlação de Spearman	-,242*	-,304*	-,116	,014	<b>,495**</b>
	Sig. (bilateral)	,049	,012	,350	,912	,000
	N	67	67	67	67	67

\*\* . A correlação tem significância ao nível 0,01 (bilateral).

\* . A correlação tem significância ao nível 0,05 (bilateral).

Este resultado indica uma associação significativa entre o factor que representa as variáveis *Zn sumo* e *Fe sumo*, com a composição de frutos e a diluição do sumo e uma menor associação às variáveis relativas às práticas de cultivo e ao processamento industrial dos sumos.

#### 4.2.5. IDENTIFICAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRACÇÃO E DILUIÇÃO

Para detectar se a média de alguma das medições de elementos minerais é estatisticamente diferenciadora relativamente ao processo de extracção ou diluição, fez-se a comparação de médias por análise de variância. Primeiro foi feito o teste de homogeneidade da variância, teste de Levene e de seguida um teste t de Student para amostras independentes, das variáveis teor em elementos minerais pela variável *processo*, definindo os grupos de extracção e diluição (Tabela 25).

**Tabela 25.** Teste de Levene e teste t para as variáveis teor em elementos minerais medidos.

		Teste de Levene da homogeneidade das variâncias		Teste t da igualdade das médias						
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença das médias	Erro da diferença	Intervalo de confiança, da diferença, a 95%	
									Inferior	Superior
<i>Cd sumo</i>	Variâncias homogéneas	,100	,753	,601	65	,550	,142990	,238050	-,332429	,618409
	Variâncias não homogéneas			,594	40,541	,556	,142990	,240860	-,343605	,629585
<i>Cr sumo</i>	Variâncias homogéneas	14,575	,000	,566	65	,573	,234590	,414355	-,592934	1,062114
	Variâncias não homogéneas			,483	28,992	,633	,234590	,485906	-,759212	1,228392
<i>Pb sumo</i>	Variâncias homogéneas	,758	,387	-,412	65	,681	-1,172087	2,843018	-6,849986	4,505812
	Variâncias não homogéneas			-,389	36,113	,700	-1,172087	3,013860	-7,283816	4,939643
<i>Ni sumo</i>	Variâncias homogéneas	6,076	,016	-,436	65	,664	-5,833337	13,386324	-32,567673	20,900999
	Variâncias não homogéneas			-,398	33,496	,693	-5,833337	14,657240	-35,636944	23,970269
<b><i>Zn sumo</i></b>	Variâncias homogéneas	9,883	<b>,003</b>	-2,180	65	,033	-142,127947	65,193042	-272,327444	-11,928451
	<b>Variâncias não homogéneas</b>			-2,558	61,589	<b>,013</b>	-142,127947	55,556924	-253,199390	-31,056505
<i>Fe sumo</i>	Variâncias homogéneas	1,177	,282	-,486	65	,629	-72,015414	148,330143	-368,251166	224,220338
	Variâncias não homogéneas			-,523	50,937	,603	-72,015414	137,570014	-348,206997	204,176168

O teste de Levene é usado para testar se as variáveis têm igual variância, as suas hipóteses são:  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_n^2$ ,  $H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2$  para pelo menos um par (i,j), rejeita-se  $H_0$  se  $p < \alpha$  variâncias não homogéneas. Neste caso, na variável *Zn sumo*, rejeita-se  $H_0$  no

teste de Levene para o nível de significância  $\alpha = 0,05$  uma vez que Sig. =  $p < 0,05$  e logo vemos o resultado do teste t correspondente a variâncias não homogêneas.

O teste t compara médias populacionais de amostras emparelhadas, as hipóteses são:  $H_0: \mu = \mu'$ ,  $H_1: \mu \neq \mu'$ , rejeita-se  $H_0$  se  $p \leq \alpha$ .

O teste t da variável *Zn sumo* para o nível de significância  $\alpha = 0,05$ , uma vez que Sig.(bilateral) =  $p = 0,013 < 0,05$ , rejeita-se  $H_0$  do t-teste, ou seja existe evidência estatística significativa de que os valores do teor em Zn do processo por diluição são diferentes dos do processo por extracção.

Com 95 % de confiança, a média do teor em Zn dos sumos 100 %, obtidos por extracção directa dos frutos é  $450,4 \mu\text{gL}^{-1}$  e dos sumos 100 % obtidos por diluição de concentrados  $592,6 \mu\text{gL}^{-1}$  (Tabela 26).

**Tabela 26.** Estatística descritiva dos grupos: extracção e diluição da variável *processo*.

<i>Processo</i>		N	Média	Desvio padrão	Erro da média
<i>Cd sumo</i>	Extracção	22	1,693	,936	,200
	Diluição	45	1,550	,905	,135
<i>Cr sumo</i>	Extracção	22	2,925	2,094	,447
	Diluição	45	2,690	1,286	,192
<i>Pb sumo</i>	Extracção	22	19,966	12,172	2,595
	Diluição	45	21,138	10,282	1,533
<i>Ni sumo</i>	Extracção	22	69,450	60,585	12,917
	Diluição	45	75,283	46,472	6,928
<b><i>Zn sumo</i></b>	<b>Extracção</b>	<b>22</b>	<b>450,428</b>	<b>171,497</b>	<b>36,563</b>
	<b>Diluição</b>	<b>45</b>	<b>592,556</b>	<b>280,600</b>	<b>41,829</b>
<i>Fe sumo</i>	Extracção	22	1743,434	486,646	103,753
	Diluição	45	1815,450	605,998	90,337

## 5. CONCLUSÕES

De uma forma geral pode-se concluir que os sumos de fruta 100 %, presentes no mercado Português são fabricados maioritariamente em Espanha, predominando os sumos com um só fruto: maçã ou laranja.

Os sumos obtidos por extracção directa dos frutos são embalados, na maioria, em garrafas HDFE, conservados em refrigeração com prazo de validade de três meses e apresentam o sumo visível ao consumidor, já que as garrafas são transparentes, pretendendo mostrar que o sumo é idêntico ao que se obtém espremendo directamente a fruta fresca.

Os sumos obtidos por diluição dos concentrados de sumo são embalados, na maioria, pelo processo Tetra Brik, conservados à temperatura ambiente com prazo de validade de doze meses. Neste caso o sumo não é visível ao consumidor, sendo observáveis só imagens alusivas, estampadas na embalagem. De notar que apesar do maior nível de processamento deste tipo de sumos, o seu preço de mercado é inferior ao do sumo obtido por extracção.

Presentemente os sumos biológicos têm uma expressão ainda muito pequena, inferior a 5 %, na amostra de sumos de fruta 100% do mercado Português.

Pode-se dizer que a maioria dos sumos de fruta 100 % do mercado Português seguem as recomendações europeias em termos de diluição, pela concentração de sacarose, expressa pela graduação Brix.

Quanto aos elementos minerais presentes nos sumos de fruta 100 % do mercado Português, o menos abundante é o cádmio ( $1,597 \mu\text{gL}^{-1}$ ), extremamente tóxico, mesmo em concentrações muito pequenas, estando a sua presença associada à poluição atmosférica, à utilização de certos fertilizantes e ao contacto com materiais contendo zinco.

Em seguida vem o crómio ( $2,767 \mu\text{gL}^{-1}$ ) que é extremamente tóxico na forma hexavalente e menos tóxico na forma trivalente. A principal fonte de contaminação nos sumos de fruta é a sua dissolução a partir de equipamentos em aço inoxidável, assim como a sua conservação em garrafas de vidro.

O chumbo ( $20,753 \mu\text{gL}^{-1}$ ) possui elevada toxicidade a sua incorporação em combustíveis, embora em cada vez menor quantidade, é responsável pela disseminação no ambiente. O conteúdo de chumbo em sumos de fruta depende sobretudo dos conteúdos ambientais na zona de origem da fruta e do contacto com ligas metálicas contendo chumbo, como soldaduras. O Codex Alimentarius estabelece como máximo teor em chumbo  $0,3 \text{ mgkg}^{-1}$  em sumos de laranja.

O níquel ( $73,368 \mu\text{gL}^{-1}$ ) é essencial às plantas em baixas concentrações, mas tóxico em concentrações elevadas, e a sua presença endógena nos sumos deve-se à absorção radicular; contudo a utilização de equipamentos em aço inoxidável potencia um acréscimo na sua presença em sumos.

O zinco ( $545,9 \mu\text{gL}^{-1}$ ), que para além da presença nos sumos resultante da sua assimilação pelas plantas, provém também sobretudo do contacto com equipamentos com ferro galvanizado e latão, mas também da aplicação de certos pesticidas que pode ser responsável pela sua presença em sumos. O limite fixado no Codex Alimentarius em sumo de laranja é de  $5 \text{ mgkg}^{-1}$ .

Finalmente o ferro ( $1791,8 \mu\text{gL}^{-1}$ ) é veiculado, em parte pela absorção radicular mas também por partículas de terra que acompanham os frutos, assim como pelo contacto com equipamentos em ferro ou aço. O limite fixado no Codex Alimentarius em sumo de laranja é de  $15 \text{ mgkg}^{-1}$ .

Todos os catiões minerais estão presentes naturalmente nos sumos em teores não tóxicos, contudo, ao longo do processo tecnológico podem ocorrer contaminações de origem diversa: atmosféricas, práticas culturais, aditivos e equipamentos utilizados na sua elaboração que devido á acidez dos sumos, por corrosão poderam dissolver alguns catiões metálicos. Numa primeira abordagem, não se detectou uma associação significativa dos seguintes factores: agricultura convencional ou agricultura biológica, país de origem, processo de obtenção do sumo (extração directa dos frutos ou diluição de concentrados), ou pelo facto de serem submetidos ao processo de pasteurização térmica ou pasteurização a alta pressão, ou ainda por serem embalados em diversos tipos de recipientes, e também com diferentes prazos de validade.

Apesar disso detectou-se uma forte associação entre o teor dos elementos minerais e o tipo de fruta utilizada. Os elementos minerais presentes nos sumos de fruta provêm em grande parte da absorção radicular verificando-se um constante enriquecimento durante a formação e maturação dos frutos, tendo as plantas de origem a capacidade de absorver quantidades relativamente elevadas de elementos tóxicos sem que se verifiquem manifestações da toxicidade, uma vez que os metais são complexados e integrados em moléculas biológicas num mecanismo de autodefesa da planta.

No caso dos sumos obtidos por diluição a associação entre teores minerais de: sumos, concentrados e águas de diluição foi, de uma maneira geral forte, especialmente para o cádmio, indicando que neste tipo de processamento as matérias-

primas têm uma influência importante na concentração dos elementos minerais em sumos de fruta 100 %.

Numa segunda abordagem, depois da redução da dimensão da matriz de dados, a associação mais forte foi detectada entre a variável que descreve a concentração de zinco e ferro nos sumos e as variáveis que descrevem a composição de frutos e a diluição dos sumos, reforçando a ideia de que como na primeira abordagem, as matérias-primas neste caso a composição de frutos e a diluição, expressa pela graduação Brix, terão uma influência muito importante nos teores elementares (zinco e ferro) dos sumos de fruta 100 %.

A composição mineral dos sumos de fruta reflecte a sua origem e percurso particulares, sendo por isso singular e identificadora, contribuindo de forma substancial para as características sensoriais, com influência na cor, turvação, gosto e aroma. Nesse sentido, reveste-se de assinalável importância a possível identificação através da análise mineral, do processo de obtenção do sumo: por extracção directa da fruta ou por diluição de concentrados, para o que o teor em zinco pode dar um contributo importante nessa diferenciação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEP (2012) Associação Empresarial de Portugal. Acedido em 25 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.aeportugal.pt/>
- AIJN (2010) Liquid Fruit. Market Report. AIJN. Brussels, Belgium.
- AIJN. (2012) Association of the Industry of Juices and Nectars. Acedido em 21 de Junho de 2012. Disponível em <http://www.aijn.org>
- Almeida, D. (2005) Manuseamento de Produtos Hortofrutícolas. Sociedade Portuguesa de Inovação. Porto, Portugal.
- ANIRSF (2007) Código de boas práticas de higiene e guia de aplicação do HACCP para as indústrias de refrigerantes e nectares. ANIRSF. Portugal
- Ashurst, P. (2005) Non-carbonated Beverages. In P. Ashurst, Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices. Blackwell Publishing Ltd. Oxford, England.
- Baker, S., Cochran, W., Greer, F., Heyman, M., Jaksic, T., Krebs, N. (2012) The use and misuse of fruit juice in pediatrics. *Pediatrics*, 100(12), 1210-1213.
- Bates, R., Morris, J., Crandall, P. (2001) Principles and practices of small and medium scale fruit juice processing. *Agricultural Services Bulletin*, Vol. 146. FAO. Roma, Italy.
- Beaty, R., & Kerber, J. (1993) Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation. Norwalk, USA.
- Bender, A. (2005) Fruits and Vegetables. In Canallero, B., Allen, L., Prentice, A. (Ed.) *Encyclopedia of Human Nutrition*. vol. 2, pp. 356-360. Elsevier. Oxford, England.
- Berryman, D. (2011) AIJN Brix values. Acedido em 24 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.davidberryman.co.uk/technical/brix/>
- Bevelacqua, A., Corbo, M., Campaniello, D., D'Amato, D., Gallo, M., Speranza, B., Sinigaglia, M. (2011) Shelf life prolongation of fruit juices through essential oils and homogenization: a review. In A. Méndez (Ed.) *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. Vol. 3, Microbiology book series, pp. 1157-1166. Formatex Research Center. Badajoz, Spain.
- Bhattacharjee, A., Tandon, D., Kumar, D. (2011) Effect of pasteurization temperature on quality of aonia juice during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 48(3), 269-273.
- Bings, N., Bogaerts, A., Broekaert, J. (2010) Atomic spectroscopy: a review. *Analytical Chemistry*, 82(12), 4653-4681.

- Catarino, S. (2006) Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência das bentonites. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa-Instituto Superior de Agronomia. Lisboa, Portugal.
- Chang, J., Wang, F., Holly, E. (2005) Vegetable and fruit intake and pancreatic cancer in a population - based case - control study in the San Francisco bay area. *Cancer Epidemial Biomarkers*, 14(9), 2093-2097.
- Cindric, I., Zeiner, M., Kröppl, M., Stingeder, G. (2011) Comparison of sample preparation methods for the ICP-AES determination of minor and major elements in clarified apples juices. *Microchemical Journal*, 99(2), 364-369.
- Cisse, M., Vaillant, F., Perez, A., Dornier, M., Reynes, M. (2005) The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *International Journal of Food and Technology*, 40, 105-116.
- Currie, L. (1999) Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta*, 391(2), 105-126.
- Declaração de Rectificação nº 18/2003, 21 de Setembro. I Série-A, 270: 7924.
- Decreto-Lei nº 101/2010, 21 de Setembro. I Série-A, 184: 4138-40.
- Decreto-Lei nº 225/2003, 24 de Setembro. I Série-A, 221: 6209-14.
- Decreto-Lei nº 306/2007, 27 de Agosto. I Série-A, 164: 5747-65.
- Directiva do Concelho (CE) nº 106/2009, 14 de Agosto. L 212/42-44.
- Directiva do Concelho (CE) nº 112/2001, 20 de Dezembro. L 10/58-66.
- Directiva do Concelho (CE) nº 12/2012, 19 de Abril. L 115/1-11.
- Djilas, S., Jasna, Brunet, C., Cetkovic, G. (2009) By-products of fruits processing as a source of phytochemicals. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(4), 191-202.
- Duyn, M., Pivonka, E. (2000) Overview of the health benefits of fruit and vegetable consumption for the dietetics professional: Selected literature. *Journal of the American Dietetic Association*, 100(12), 1511-1521.
- Echeverria, G., Graell, J., López, M. (2002) Effect of harvest date and storage conditions on Quality and aroma production of fuji apples. *Food Science and Technology International*, 8(6), 351-360.
- Emmins, C. (1991) *Soft Drinks. Their Origins and History*. Shire Publications Ltd. Buckinghamshire, England.
- FAO/OMS (1992) *Zumos (Jugos) de Fruta y Productos Afines*. Codex Alimentarius, Vol. 6. FAO/OMS. Roma, Italia.
- FAO/WHO (2005) *Codex General Standards For Fruit Juices and Nectars*. Codex Stan 247-2005. FAO/WHO. Rome, Italy.

- Fawole, O., Opara, U. (2013) Changes in physical properties, chemical and elemental composition and antioxidant capacity of pomegranate (cv. Ruby) fruit at five maturity stages. *Scientia Horticulturae*, 150, 37-46.
- Fernandes, A., Santos, G., Silva, D., Sousa, P., Maia, G., Figueiredo, R. (2011) Chemical and physicochemical characteristics changes during passion fruit juice processing. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 31(3), 747-751.
- Froes, R., Neto, W., Silva, N., Naveira, R., Nascentes, C., Silva, J. (2009) Multivariate optimization by exploratory analysis applied to the determination of microelements in fruit juice by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 619-622.
- Frubaça (2012) Frubaça - Cooperativa de horto-fruticultura, CRL. Acedido em 25 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.copa.pt>
- Garcia, E., Cabrera, C., Sanchez, J., Lourenzo, M., López, M. (1999) Chromium levels in potable water, fruit juices and soft drinks: influence on dietary intake. *Science of the Environment*, 241(1) 143-150.
- Hseu, Z. (2004) Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresouce Technology*, 95, 53-59.
- Jalbani, N., Ahmed, F., Kazi, T., Rashid, U., Munshi, A., Kandhro, A. (2010) Determination of essential elements (Cu, Fe and Zn) in juices of commercially available in Pakistan. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2737-2740.
- Kader, A. (2002) Pre and postharvest factors affecting fresh produce quality, nutritional value and implications for human health. *International Congress Food Production and the Quality of Life. Proceedings*, Vol. 1, pp. 109-119. Sassari, Italy.
- Keshani, S., Luqman, A., Nourouzi, M., Russly, A., Jamilah, B. (2010) Optimization of concentration process on pomelo fruit juice using response surface methodology (RSM). *International Food Research Journal*, 17, 733-742.
- Léchaudel, M., Joas, J. (2007) An overview of preharvest factors influencing mango fruit growth quality and postharvest behavior. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19(4), 287-298.
- Lee, H., Coats, G. (2003) Effect of thermal pasteurization on Valence orange juice color and pigments. *Journal of Food Science and Technology*, 36(1), 153-156.
- Lopez, F., Cabrera, C., Lorenzo, M., Lopez, M. (2002) Aluminium content of drinking waters, fruit juices and soft drinks: contribution to dietary intake. *The Science of the Total Environment*, 292, 205-213.
- Magkos, F., Arvaniti, F., Zampelas, A. (2006) Organic food: Buying more safety or just peace of mind? A critical review of the literature. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 23-56.
- Mobhammer, M., Stintzing, C., Carle, R. (2006) Evolution of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7, 275-287.

- Morte, E., Santos, D., Castro, J., Barbosa, J., Teixeira, A., Fernandes, A., Korn, M. (2008) Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods- a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 67-92.
- Nascentes, C., Arruda, M., Nogueira, A., Nóbrega, J. (2004) Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 64(4), 912-917.
- Nienaber, U., Shellhammer, T. (2005) High-pressure processing of orange juice: combination treatments and a shelf life study. *Journal of Food Science*, 66(2), 332-336.
- Nogueira, A., Teixeira, S., Demiate, I., Wosiacki, G. (2007) Influência do processamento no teor de minerais em sucos de maçã. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(2) 259-264.
- Pennington, J., Fisher, R. (2009) Classification of fruits and vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(5), 523-531.
- Pennington, J., Fisher, R. (2010) Food component profile for fruit and vegetable subgroups. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(5), 411-418.
- PerkinElmer (2004) *Guide to Inorganic Analysis*. PerkinElmer, Inc.
- PerkinElmer (2012) PerkinElmer, Inc. Acedido em 21 de Setembro de 2012. Disponível em <http://www.perkinelmer.com>
- PROBEB (2012) Associação Portuguesa das Bebidas Refrescantes não Alcoólicas. Acedido em 20 de Junho de 2012. Disponível em <http://www.probeb.pt>
- Ribeiro, M., Nocl, F., Cronin, D., Lyng, J., Morgan, D. (2009) Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonification and pulsed electric fields. *Food and Bioproducts Processing*, 87, 102-107.
- Ristic, A., Savikin, K., Zdunic, G., Jankovic, C., Menkovic, N., Stankovic, I., (2011) Biological activity and chemical composition of different berry juices. *Food Chemistry*, 125(4), 1412-1417.
- Rodrigues, S., Otero, M., Alves, A., Coimbra, J., Coimbra, M., Pereira, E., Duarte, A. (2011) Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(4-5), 548-562.
- Rodushkina, I., Magnusson, A. (2005) Migration to orange juice in laminated paperboard packages. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 365-374.
- Ros, M., Balissario, Y., Iguaz, A., López, A. (2007). Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 234-242.
- Sapers, G. (2001) Efficacy of washing and sanitizing methods for disinfection of fresh fruits and vegetable products. *Food Technology and Biotechnology*, 39(4), 305-311.

- Simpkins, W., Louie, H., Wub, M., Harrison, M., Goldberg, D. (2000) Trace elements in Australian orange juice and other products. *Food Chemistry*, 71, 423-433.
- Singh, S., Gupta, R. (2004) Apple juice clarification using fungal pectinolytic enzyme and gelatin. *Indian Journal of Biotechnology*, 3, 573-576.
- Spjut, R. (2012) A systematic treatment of fruit types. The World Botanical Association. Acedido em 20 de Abril de 2012. Disponível em [http://www.worldbotanical/fruit\\_types.htm](http://www.worldbotanical/fruit_types.htm)
- Sumol + Compal (2012) Sumol + Compal marcas, S.A. Acedido em 25 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.sumolcompal.pt>
- Tangahu, B., Abdullah, S., Idris, H., Anuar, N., Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb and Hg) uptake by plants through Phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2011, 1-30.
- The Perkin-Elmer Corporation (1996) Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods. The Perkin-Elmer Corporation.
- Tormen, L., Torres, D., Dittert, I., Araújo, R., Frescura, V., Curtis, A. (2011) Rapid assessment of metal contamination in commercial fruit juices by inductively coupled mass spectrometry after a simple dilution. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(1), 95-102.
- UNICER (2012) Unicer - Bebidas, S.A. Acedido em 30 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.unicer.pt>
- Union Nationale des Producteurs de Jus de Fruits (1996) Jus de Fruits et de Legumes Specifications et Methodes D'Analyse. AFNOR. Paris, France.
- United Nations (2007) Safety and Quality of Fresh Fruit and Vegetables: A Training Manual for Trainers. UN. New York, USA.
- USDA (2011) USDA MyPlate. Acedido em 18 de Maio de 2012. Disponível em <http://www.choosemyplate.gov/food-groups/fruits.html>
- USDA (2012) USDA Nutrient Database for Standard Reference, 24. Acedido em 10 de Maio de 2012. Disponível em <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/list>
- Verband der Deutschen Fruchtsaft-Industrie (1987) RSK-Werte: die Gesamtdarstellung; Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen für Fruchtsäfte und Nektare einschliesslich überarbeiteter Analysenmethoden. RSK. Verlag Flüssiges Obst, GmbH. Bonn, Deutschland.
- Versari, A., Castellari, M., Parpinello, G., Riponi, C., Galassi, S. (2002) Characterisation of peach juices obtained from cultivars Redhaven, Suncrest and Maria Marta grown in Italy. *Food Chemistry*, 76, 181-185.
- Wall, M. (2006) Ascorbic acid, vitamin A and mineral composition of banana (*Musa sp.*) and papaya (*Carica papaya*) cultivars grown in Hawaii. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 434-445.
- WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality. 4<sup>a</sup> edition. WHO Press. Genoa, Italy.

## ANEXO I – MATRIZ DE RESULTADOS

Impressões parcelares da matriz de dados. Para obter a matriz completa é necessário alinhar os dados pelo número identificador do produto, **n**.

Valores Brix em °Bx.

Teores elementares em  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

Conservação = Temperatura (refrigeração ou ambiente)/Prazo de validade em meses.

- a) Maçã, laranja, maracujá e banana.
- b) Maçã, Laranja, Ananás, Maracujá, Banana, Manga e Goiaba.
- c) Maçã, Laranja, Ananás, Uva vermelha, Banana, Maracujá, Manga, Pêssego, Papaia e kiwi.

n	Marca	Fruta	% Fruta									
			Maçã	Laranja	Tomate	Ananás	Limão	Pêssego	Papaia	Manga	Uva b.	Goiaba
1	Pascual	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Andros	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Andros	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Andros	Uva v.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	Copa	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	Copa	Maçã, Ananás	80	0	0	20	0	0	0	0	0	0
7	Copa	Maçã, Laranja	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0
8	Copa	Maçã, Pêra	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	Copa	Maçã, Limão	90	0	0	0	10	0	0	0	0	0
10	Tropicana	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
11	Vita Verde	Maçã, Groselha	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	Vita Verde	Maçã, Cereja	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	Pura Vida	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	Pura Vida	Ananás	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
15	Pura Vida	Maçã, Laranja	40	60	0	0	0	0	0	0	0	0
16	Equilíbrio	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	Equilíbrio	Maçã, Ananás	80	0	0	20	0	0	0	0	0	0
18	Equilíbrio	Maçã, Laranja	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0
19	Equilíbrio	Maçã, Pêra	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	Equilíbrio	a)	66	20	0	0	0	0	0	0	0	0
21	Dia	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
22	Grove Fresh	Maçã, Arando	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	Continente	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	Continente	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
25	Continente	Tomate	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
26	Continente	Ananás, Uva v.	0	0	0	51	0	0	0	0	0	0
27	Continente	Pêssego, Uva v.	0	0	0	0	0	51	0	0	0	0
28	Continente	b)	27	32	0	17	0	0	0	8	0	5
29	Nestlé	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	Frutis Natura	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	Frutis Natura	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
32	Paquito	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	Paquito	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
34	Paquito	Ananás, Uva v.	0	0	0	55	0	0	0	0	0	0
35	Paquito	Pêssego, Uva v.	0	0	0	0	0	55	0	0	0	0
36	Vita Fit	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
37	Vita Fit	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
38	Vita Fit	Ananás, Uva v.	0	0	0	55	0	0	0	0	0	0
39	Vita Fit	Pêssego, Uva v.	0	0	0	0	0	55	0	0	0	0
40	Pingo Doce	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	Pingo Doce	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
42	Pingo Doce	Ananás	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
43	Santal	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	Santal	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
45	Santal	Ananás	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
46	Aucham	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
47	Aucham	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
48	Aucham	Ananás, Uva v.	0	0	0	51	0	0	0	0	0	0
49	Aucham	Pêssego, Uva v.	0	0	0	0	0	51	0	0	0	0
50	Ceres	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
51	Ceres	Papaia	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
52	Ceres	Manga	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
53	Ceres	Uva b.	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
54	Ceres	Goiaba	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
55	Ceres	Uva v.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	Ceres	Maracujá	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
57	Ceres	Lichia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	Ceres	Romã Lima	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
59	Dia	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	Dia	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
61	Dia	Pêssego, Uva v.	0	0	0	0	0	55	0	0	0	0
62	Juver	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63	Q	Maçã	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	Q	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
65	Q	Tomate	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
66	Q	Ananás	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
67	Q	c)			0		0				0	0
68	R	Laranja	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
69	R	Ananás	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0

n	% Fruta											Origem	Agricultura	Tratamento
	Uva v.	Banana	Maracujá	Lichia	Pêra	Groselha	Cereja	Arando	Romã	Lima	Kiwi			
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	França	Convencional	TP
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	França	Convencional	TP
4	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	França	Convencional	TP
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
8	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
11	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	Alemanha	Biológica	TP
12	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	Alemanha	Biológica	TP
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
19	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
20	0	4	10	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	HPP
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
22	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	R. Unido	Biológica	TP
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
26	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
27	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
28	0	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
34	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
35	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
38	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
39	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
48	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
49	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
55	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
56	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
57	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
58	0	0	0	0	0	0	0	70	30	0	0	Africa Sul	Convencional	TP
59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
61	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Espanha	Convencional	TP
63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
67				0	0	0	0	0	0	0		Portugal	Convencional	TP
68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP
69	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Portugal	Convencional	TP

n	Embalagem	Conservação	Processo	AIJN Brix	Sumo+r Brix	Concentrado						
						Brix	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn	Fe
1	Garrafa PET	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,2							
2	Garrafa PET	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,3							
3	Garrafa PET	Refrigerado/3	Extracção	10,00	10,7							
4	Garrafa PET	Refrigerado/3	Extracção	13,50	14,1							
5	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,4							
6	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,24	11,9							
7	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	10,4							
8	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,50	10,8							
9	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	9,70	10,6							
10	Pure Pak	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,2							
11	Pure Pak	Ambiente/12	Extracção	10,10	11,7							
12	Pure Pak	Ambiente/12	Extracção	10,48	12,2							
13	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	10,1							
14	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	11,20	11,9							
15	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,7							
16	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,8							
17	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,24	11,4							
18	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,00	11,0							
19	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,50	11,7							
20	Garrafa HDPE	Refrigerado/3	Extracção	10,64	11,6							
21	Pure Pak	Ambiente/12	Extracção	10,00	11,0							
22	Pure Pak	Refrigerado/3	Extracção	9,82	11,0							
23	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
24	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,3							
25	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	5,00	5,0							
26	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	14,32	14,0							
27	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,89	12,3							
28	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,18	11,9							
29	Garrafa vidro	Ambiente/12	Diluição	11,20	12,1							
30	Garrafa vidro	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,3							
31	Garrafa vidro	Ambiente/12	Diluição	11,20	10,8							
32	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
33	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
34	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	14,03	14,1							
35	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,66	12,0							
36	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
37	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	11,20	10,8							
38	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	14,03	14,1							
39	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	12,66	12,4							
40	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,5							
41	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
42	Combibloc	Ambiente/12	Diluição	12,80	12,2							
43	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2							
44	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,9							
45	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,80	12,9							
46	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,3							
47	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,9							
48	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	14,32	14,4							
49	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,89	12,9							
50	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,3							
51	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	9,50	11,5							
52	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	15,00	15,2							
53	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	15,90	15,9							
54	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	9,50	13,0							
55	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	15,90	15,9							
56	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	13,50	13,6							
57	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,00	12,2							
58	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	10,80	12,6							
59	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,4							
60	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,5							
61	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,66	12,1							
62	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,3							
63	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,5	85,0	12,136	18,416	117,920	468,320	2062,831	12393,651
64	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	11,20	11,2	74,2	9,672	14,264	88,240	364,240	2552,428	10107,937
65	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	5,00	5,4	69,0	13,640	22,240	97,920	297,760	4053,856	7441,270
66	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição	12,80	13,1	27,8	11,504	12,776	81,280	465,920	4412,893	13282,540
						85,0	12,136	18,416	117,920	468,320	2062,831	12393,651
67	Tetra Brik	Ambiente/12	Diluição		11,0	72,6	6,408	11,320	96,080	446,160	2976,744	9726,984
						23,4	4,576	10,216	101,920	364,480	4184,415	3758,730
						64,2	8,776	11,840	94,560	459,440	3531,620	10488,889
68	Garrafa PET	Ambiente/12	Diluição		2,1	68,8	3,424	10,152	69,520	280,320	1997,552	6933,333
69	Garrafa PET	Ambiente/12	Diluição		1,7	74,0	2,672	10,312	76,480	324,960	3237,862	10996,825

n	Água						Sumo+r					
	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn	Fe	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn	Fe
1							3,340	4,748	35,160	102,900	458,588	1288,889
2							1,952	4,612	22,960	31,200	230,110	1288,889
3							3,160	2,130	13,730	113,400	352,509	1225,397
4							1,106	5,754	38,200	158,600	629,947	2780,952
5							1,296	7,122	33,820	89,900	197,470	1638,095
6							0,000	1,978	13,710	53,860	532,028	2114,286
7							2,390	0,556	3,926	34,240	409,629	1542,857
8							0,872	5,782	37,820	159,300	589,147	2050,794
9							1,158	4,444	20,980	5,970	328,029	1638,095
10							2,510	3,944	30,260	129,100	458,588	1288,889
11							3,166	1,796	22,780	111,400	988,984	2939,683
12							0,246	1,356	22,060	125,700	434,109	1606,349
13							0,482	0,694	4,776	0,000	295,390	1606,349
14							1,908	0,566	3,972	149,300	589,147	2431,746
15							2,280	0,000	0,000	32,220	368,829	1447,619
16							1,040	0,000	0,000	0,000	287,230	1574,603
17							2,430	2,042	14,310	0,000	507,548	2050,794
18							1,784	5,122	25,720	8,786	401,469	1479,365
19							0,942	4,542	32,100	2,808	589,147	2019,048
20							1,270	2,016	14,110	5,092	425,949	1765,079
21							2,004	3,262	25,680	58,020	450,428	1257,143
22							1,900	1,874	23,180	156,100	287,230	1320,635
23							2,466	3,342	37,500	116,900	270,910	1288,889
24							1,162	3,268	36,960	158,200	474,908	1130,159
25							3,792	6,960	31,840	147,300	842,105	2780,952
26							0,000	3,414	34,540	130,400	980,824	2558,730
27							0,606	3,814	32,420	143,100	752,346	2146,032
28							0,842	2,010	28,200	67,120	776,826	1733,333
29							1,526	3,322	37,360	37,340	262,750	1257,143
30							0,000	2,406	16,470	123,500	246,430	1765,079
31							1,076	3,048	5,440	104,800	466,748	1828,571
32							0,920	3,278	33,960	150,840	662,587	1955,556
33							2,796	2,806	24,100	39,820	491,228	1161,905
34							1,404	2,966	31,780	32,660	1021,624	2844,444
35							2,278	3,012	32,080	37,980	760,506	2146,032
36							1,548	2,302	26,420	49,040	246,430	1860,317
37							1,624	2,562	24,460	6,226	466,748	1733,333
38							1,096	1,416	9,834	74,340	1013,464	2844,444
39							0,924	3,016	24,880	0,000	793,146	2209,524
40							0,692	1,590	11,450	29,820	246,430	1193,651
41							1,250	2,610	36,200	0,000	474,908	1923,810
42							0,254	1,988	31,180	143,400	254,590	2177,778
43							0,930	1,452	10,250	31,860	246,430	1161,905
44							2,144	1,310	9,854	62,780	474,908	1130,159
45							1,618	2,014	22,340	156,100	1258,262	2050,794
46							2,438	1,938	10,770	39,820	246,430	1765,079
47							1,896	2,676	15,230	40,080	474,908	1828,571
48							1,218	2,544	14,320	45,120	997,144	2844,444
49							1,412	2,996	21,960	143,100	752,346	2146,032
50							2,750	2,434	14,240	60,620	409,629	1225,397
51							1,102	3,416	32,100	54,360	695,226	1320,635
52							2,478	0,986	6,618	9,418	866,585	907,937
53							2,732	2,006	14,710	103,100	589,147	2273,016
54							1,992	0,000	0,000	44,340	866,585	2082,540
55							2,150	0,182	4,722	9,068	540,188	2050,794
56							0,762	0,796	12,460	49,720	548,348	2495,238
57							1,592	2,016	14,070	30,180	809,466	2050,794
58							0,604	1,578	10,950	117,200	0,000	0,000
59							0,480	3,788	27,140	100,800	246,430	1161,905
60							2,644	2,658	28,920	89,180	474,908	1130,159
61							1,046	2,992	26,760	63,960	768,666	2146,032
62							0,258	1,966	8,220	107,100	246,430	1161,905
63	0,876	1,986	0,418	13,210	132,191	130,159	3,126	5,396	22,250	99,920	515,708	2400,000
64	0,106	1,684	0,894	12,760	124,031	98,413	1,838	4,326	19,480	80,210	605,467	1955,556
65	0,816	0,914	0,898	10,960	181,151	130,159	3,340	5,034	20,640	76,160	940,024	1511,111
66	0,000	1,136	0,756	6,728	156,671	98,413	1,762	3,500	16,930	93,000	874,745	2558,730
67	0,000	1,506	0,558	8,284	115,871	114,286	1,162	3,914	19,210	87,760	711,546	1796,825
68	0,000	0,852	0,336	9,614	99,551	98,413	0,000	1,168	2,714	15,760	156,671	304,762
69	0,000	0,852	0,336	9,614	99,551	98,413	0,000	1,100	2,802	15,530	181,151	336,508

## ANEXO II – NOVAS VARIÁVEIS

Variáveis obtidas da análise de agrupamentos, análise de correspondência múltipla e análise factorial.

n	GRUPFRUTA	CULTIVO	FABRICAÇÃO	CINFERIOR	CINTERMÉDIA	CSUPERIOR
1	1	0,022	-0,424	1,896	1,340	-0,809
2	2	-0,041	-0,758	0,735	0,421	-1,288
3	1	0,039	-0,700	1,389	-0,238	-0,883
4	3	0,010	-0,783	-0,712	2,102	1,012
5	2	-0,572	-1,517	0,016	1,985	-1,121
6	2	-0,690	-1,923	-1,669	-0,602	0,341
7	3	-0,690	-1,923	0,781	-1,610	-0,193
8	3	-0,690	-1,923	-0,812	2,134	0,215
9	2	-0,690	-1,923	-0,006	0,131	-0,739
10	1	0,813	-0,408	0,868	1,089	-0,728
11	2	4,474	-0,613	1,229	-0,122	2,120
12	2	4,474	-0,613	-1,758	0,050	-0,317
13	2	-0,572	-1,517	-1,073	-1,643	-0,612
14	3	-0,586	-1,529	-0,338	-0,920	0,942
15	3	-0,690	-1,923	0,589	-1,918	-0,542
16	2	-0,572	-1,517	-0,579	-2,063	-0,612
17	2	-0,690	-1,923	1,011	-0,965	0,166
18	3	-0,690	-1,923	0,740	0,515	-0,787
19	3	-0,690	-1,923	-0,209	0,568	0,136
20	2	-0,690	-1,923	-0,152	-0,887	-0,274
21	1	0,877	0,013	0,593	0,278	-0,782
22	2	4,339	-1,329	-0,161	0,413	-0,920
23	2	-0,151	0,619	0,709	1,193	-1,145
24	1	-0,071	0,676	-0,673	1,413	-0,819
25	3	-0,139	0,723	2,282	1,969	1,419
26	3	-0,116	0,768	-1,799	1,082	1,643
27	3	-0,116	0,767	-1,191	1,217	0,752
28	3	-0,117	0,767	-0,746	0,052	0,435
29	2	-0,173	0,553	0,101	0,725	-1,251
30	2	-0,296	0,210	-1,956	0,132	-0,584
31	1	-0,216	0,268	-0,615	-0,358	-0,050
32	2	-0,151	0,619	-0,973	1,191	0,395
33	1	-0,071	0,676	1,450	-0,063	-0,780
34	3	-0,116	0,768	-0,064	0,170	1,954
35	3	-0,116	0,767	0,840	0,268	0,712
36	2	-0,142	0,622	-0,147	0,019	-0,597
37	1	-0,062	0,679	0,257	-0,296	-0,287
38	3	-0,107	0,771	-0,676	-0,951	2,133
39	3	-0,107	0,771	-0,340	-0,239	0,852
40	2	-0,142	0,622	-0,833	-0,902	-1,163
41	1	-0,062	0,679	-0,157	0,193	-0,141
42	3	-0,156	0,610	-1,960	0,751	-0,196
43	2	-0,151	0,619	-0,609	-0,987	-1,182
44	1	-0,071	0,676	0,559	-0,937	-0,699
45	3	-0,165	0,607	-0,205	0,222	1,866
46	2	-0,151	0,619	0,808	-0,845	-0,618
47	1	-0,071	0,676	0,412	-0,468	-0,116
48	3	-0,116	0,768	-0,313	-0,618	2,007
49	3	-0,116	0,767	-0,449	0,505	0,828
50	1	-0,093	0,715	1,256	-0,452	-0,817
51	3	-0,147	0,817	-0,219	0,560	-0,230
52	3	-0,147	0,817	1,284	-1,577	-0,095
53	3	-0,147	0,817	0,860	-0,354	0,638
54	3	-0,147	0,817	0,308	-1,945	1,151
55	3	-0,122	0,633	0,507	-1,849	0,366
56	3	-0,147	0,817	-1,096	-1,057	0,796
57	3	-0,147	0,817	0,154	-0,826	0,842
58	3	-0,147	0,817	-1,140	-0,305	-2,780
59	2	-0,151	0,619	-1,119	0,847	-1,297
60	1	-0,071	0,676	1,058	0,417	-0,820
61	3	-0,116	0,767	-0,492	0,232	0,781
62	2	-0,151	0,619	-1,534	-0,443	-1,131
63	2	-0,273	0,276	1,604	0,913	0,424
64	1	-0,193	0,333	0,396	0,406	0,231
65	3	-0,261	0,380	2,223	0,531	0,467
66	3	-0,287	0,264	0,152	0,075	1,451
67		-0,283	0,336	-0,292	0,331	0,331