ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) PARA CLASSIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM BEBIDAS CARBONATADAS

SILVA, C. L. B. (IFRN)^{*1}, DANTAS, A. N. S. (IFRN)²

RESUMO

A adulteração de bebidas carbonatadas vem se tornando cada vez mais comum nos grandes centros urbanos. As principais formas de adulteração empregadas são adição de água e açúcar, combinação de sabores de fabricantes distintos, troca da embalagem do refrigerante dentre outras. Neste sentido, procedimentos analíticos capazes de identificar e classificar essas bebidas são de grande importância no combate às fraudes contra o consumidor. Logo, o objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um método analítico baseado nos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, STD e % cinzas), bem como nos teores de macroelementos (Na^+ , Li^+ e K^+) que foram

determinados por fotometria de emissão com chama. Após obtenção dos resultados, uma Análise de Componentes Principais mostrou a formação de 6 grupos distintos, classificados em função do fabricante, demonstrando que o processo de produção de diferentes sabores é característico de cada marca, sendo possível por meio destes parâmetros identificar uma adulteração do produto em função de troca de rótulo, por exemplo, mostrando a viabilidade de se empregar este método simples, rápido, de baixo custo e quimicamente verde no auxílio forense a casos onde não existem técnicas analíticas avançadas disponíveis para caracterização das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: *Bebidas carbonatadas, adulteração, PCA.*

PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR IDENTIFICATION AND CLASSIFICATION OF SOFT DRINKS ADULTERATED

ABSTRACT

The soft drink adulteration has become more common in large urban centres. The main processes used for soft drinks falsification occur by the addition of sugar and water, blend of different flavors of soft drink, packaging exchange among other forms of tampering. At this form, analytical procedures to identify and classify these soft drinks are very important to in inhibiting fraud against the consumer. Therefore, the aim of this work consisted in the development of analytical method based in physico-chemical parameters (pH, conductivity, STD and % dry ash), as well as in the contents of Na^+ , Li^+ and K^+ by flame photometry. With results os, there was a

formation of six groups distinct, classified according to the manufacturer, demonstrating that the production process of different flavors are characteristic of each brand, being possible through these parameters identify adulteration of product in packaging exchange, for example, showing the feasibility of employing this simple, fast, inexpensive and chemically green in forensic assistance to cases where there are no advanced analytical techniques available to characterize the samples.

KEY-WORDS: *Carbonated drinks, tampering, analysis.*

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) PARA CLASSIFICAÇÃO DE BEBIDAS CARBONATADAS E IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a fabricação de refrigerantes destaca-se como o principal item do setor de bebidas, estando atrás apenas da produção de cervejas. Pesquisas realizadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram o bom desempenho do setor, o crescimento acumulado da produção física de bebidas no Brasil chegou a 50% no período 2004-2013, a elevação do consumo destas contribuem para o aumento nos casos de adulterações, passíveis de falsificações [1]. Apesar de apresentarem um menor valor agregado, o consumo destas bebidas pela população é elevado, resultando em significativos ganhos financeiros dos envolvidos na cadeia de produção ou venda do produto.

Falsificar significa alterar, imitar uma substância com objetivo de igualar em aparência, tornando-a externamente semelhante a original, como define o Código Penal Brasileiro [2-3]. As bebidas carbonatadas falsificadas normalmente são elaboradas, em sua maioria, através da simples adição de água às bebidas autênticas, por mistura de água e açúcar, combinação de sabores de fabricantes distintos, ou ainda, troca da embalagem da bebida.

Por afetar pouco as características sensoriais do alimento, a fraude por adulteração é muitas vezes difícil de ser percebida pelos consumidores, sendo necessárias análises específicas para sua detecção. Neste sentido, procedimentos analíticos capazes de identificar e classificar essas bebidas são de grande importância no combate às fraudes e irregularidades de bebidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta e preparo das amostras.

Foram coletadas amostras de bebidas - a base de cola, guaraná, limão, uva e laranja – de fabricantes diferentes. Em seguida, degaseificou-as e não diluiu-as, apresentando assim, concentração de 100%.

2.2. Limpeza das vidrarias, recipientes plásticos e demais utensílios.

Após a lavagem com água e detergente, as vidrarias foram descontaminadas com uma solução de Ácido Nítrico 10% durante 24 horas; após este período os materiais foram lavados com água destilada para remoção do excesso de ácido e mantidos em posição vertical para secagem.

2.3. Determinação dos teores de Lítio (Li^+), Sódio (Na^+) e Potássio (K^+).

Para esta determinação foi utilizado um fotômetro de chama (BFC 150 Benfer), utilizando uma mistura gasosa de alimentação da chama formada por GLP e Ar [4].

2.4. Determinação do teor de Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Teor de Cinzas (%Cz), Condutividade e pH.

Para determinação destes parâmetros físico-químicos nas amostras foram utilizados um condutivímetro e o pHmetro.

2.5 Tratamento estatístico dos dados

Para tratamento estatístico dos dados, foi utilizado Análise de Componentes Principais através do *software de Quimiometria The UNSCRAMBLER 10.3X (CAMO Inc.)*. O mesmo dispõe de ferramentas adequadas para realização de planejamento experimental e tratamento multivariado de dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização química das amostras de refrigerantes

As amostras de refrigerantes foram analisadas em duplicata. Os teores dos parâmetros físico-químicos obtidos para as amostras de refrigerantes e sucos podem ser observados nas Tabelas 1. Pode-se observar que os valores de pH das amostras de refrigerantes estudados variaram de 0,5 a aproximadamente 2,5, caracterizando baixos valores deste parâmetro para todas as marcas e sabores avaliados. Deve-se ressaltar que os baixos valores de pH dos refrigerantes se dão em função da adição de acidulantes, bem como do próprio CO₂ empregados durante os processos de fabricação desta bebida. Vale ressaltar que o CO₂ é o único gás apropriado para promover refrescância, é inerte, não tem sabor e pode ser obtido a um custo relativamente baixo para as empresas fabricantes de bebidas carbonatadas. A adição de acidulantes nas bebidas carbonatadas promove a redução do pH e restringe a contaminação microbiológica das bebidas, promovendo conservação e ainda atuando diretamente nas propriedades organolépticas de cada tipo de bebida. Os ácidos mais utilizados nos processos de fabricação são fosfórico, cítrico, fumárico, málico e tartárico. Não existem concentrações máximas estabelecidas para as concentrações de cada ácido, com exceção do ácido tartárico, onde o teor estabelecido é de 0,5% m/v.

Os valores de condutividade das bebidas, dados em $\mu\text{S cm}^{-1}$, variaram de 464,5 em amostras de refrigerante sabor guaraná até 942,2 em amostra sabor laranja. Já o Teor de Sólidos Totais Dissolvidos, parâmetro que pode ser utilizado como medida da quantidade de açúcar que cada refrigerante possui em sua composição, variou de 231,6 a 942,7 mg L⁻¹. De acordo com a legislação vigente (ANVISA), o teor de STD não deve ultrapassar a marca de 1000 mg L⁻¹, de modo que todas as amostras avaliadas se mantiveram dentro da faixa aceitável para refrigerantes.

As análises de determinação de Na, Li e K foram realizadas utilizando um fotômetro de chama, de modo que os valores obtidos podem ser observados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Resultados das análises das amostras de refrigerantes certificadas.

Sabor	Fabricante	Lítio	Sódio	Potássio	STD	Condutividade	Teor de Cinzas	pH
Cola	A	6,9	252,8	0	332,1	644,4	0,3	2,2
Uva	A	9,2	229,9	0	333,8	669,2	0,4	0,5
Laranja	A	13,8	229,9	0	653,8	657,9	1,1	0,6
Laranja	B	34,5	574,7	9,2	941,7	942,3	1,6	2,5
Limão	B	95,8	352,4	0	400,4	722,1	1	1,2
Cola	B	88,3	482,8	0	490,7	825,5	1,8	2,2
Fanta Uva	B	34,5	551,8	0	334,3	668,3	1,1	1,8
Limão	C	241,3	350,5	0	291,9	586,2	1,0	1,0
Cola	D	9,2	114,9	0	292,5	595,5	0,9	1
Cola	E	23,6	183,9	3,1	311,9	620,3	1,0	0,9
Uva	E	61,9	436,8	3,1	312,3	620,5	1,0	0,9
Limão	E	69,8	436,8	2,3	311,9	623,1	1,0	0,9
Laranja	F	97,2	467,4	0	323,9	624,3	1,0	1,0
Guaraná	F	62,3	344,8	0	231,6	464,5	0,9	1,2

O sódio é um elemento muito difundido na natureza e o seu teor no corpo humano gira em torno de 1% do peso do indivíduo. Ingressa no organismo através dos alimentos e é deliberadamente acrescentado à dieta com o sal de cozinha. A deficiência de sódio pode ser devida a várias causas como ingestão inadequada, onde podem ser observadas manifestações como fadiga, diarreia, anorexia e hipotensão. Por outro lado, "O consumo moderado de sódio pode reduzir a incidência e prevalência da hipertensão arterial e, em consequência, a morbidade e mortalidade associadas às doenças cardiovasculares", destaca o médico Flávio Sarno, da Faculdade de Saúde Pública da USP.

No passado, alguns refrigerantes à base de soda continham citrato de lítio ($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e os seus fabricantes anunciavam que o lítio proporcionava efeitos benéficos, como energia, entusiasmo e aparência saudável. A partir da década de 1950, o lítio foi retirado da composição dos refrigerantes, devido a descoberta de sua ação antipsicótica. O lítio foi abandonado, mas voltou à baila na década de 1940, na forma de cloreto de lítio, como substituto do sal de cozinha, quando se descobriu que estava relacionado à hipertensão arterial. O lítio é um outro mineral essencial à saúde humana. É importantíssimo no equilíbrio emocional e age em casos como os de ansiedade e depressão, ou mesmo nas oscilações entre esses dois extremos. Sua grande concentração no organismo provoca tremores forte, voz pastosa, troca de palavras, pernas fracas, fraqueza muscular, marcha meio insegura, diarreia e vômitos.

Durante o experimento o teor de potássio foi inferior ao valor mínimo para que fosse possível ser detectado pelo fotômetro, mesmo assim é importante mencionar algumas informações sobre o mesmo. O potássio é um dos minerais mais importantes no corpo, pois está presente em todas as células do corpo humano. Como eletrólito, o potássio desempenha um papel crucial no equilíbrio da água e para a manutenção da

pressão sanguínea. Mas, o excesso de potássio no corpo acarreta consequências, tendo relação direta com a condição cardíaca e falência celular [5-6].

Para uma melhor investigação das semelhanças e diferenças entre as amostras de refrigerantes oriundas de diferentes fabricantes e sabores, uma Análise de Componentes principais foi empregada. Com apenas 3 componentes principais é possível descrever 96% dos dados sendo 69% da variância total descrita pela primeira componente principal (PC1), 23% pela PC2 e 4% pela PC3.

Figura 1. Gráfico de scores da PCA para a análise das amostras de bebidas carbonatadas de diferentes sabores e fabricantes.

A fonte de inserção destes elementos nas bebidas encontra-se na inserção dos agentes conservantes. Estes componentes dos refrigerantes possuem a função de preservar as bebidas e impedir a proliferação microbiológica nos alimentos. Assim, os mais importantes conservantes que podem ser utilizados nas bebidas carbonatadas são sorbato de sódio, sorbato de potássio, ácido benzoico, benzoato de sódio, metabossulfito de potássio e metabissulfito de sódio [7].

Os dados analisados foram utilizados em uma Análise de Componentes Principais, com o objetivo de investigar as características do sistema. Assim, na Figura 1 pode-se observar a formação de 4 grupos de amostras de diferentes fabricantes. Cada grupo é formado por amostras de diferentes sabores, sendo que cada grupo possui uma característica em particular. As amostras de refrigerantes do fabricante coca-cola, independentemente do sabor, possuem um teor maior de conservante que as demais

amostras analisadas. Isto ocorre, pois, amostras oriundas do fabricante coca-cola possuem maior teor de sódio em sua composição, assim como a amostra sabor laranja avaliada apresentou um alto teor de sólidos totais dissolvidos (Figura 2).

Figura 2. Gráfico de loadings da PCA para a análise das amostras de bebidas carbonatadas de diferentes sabores e fabricantes.

O elemento Lítio também foi encontrado em concentrações apreciáveis em amostras de refrigerante sabor Limão, bem como em concentrações menores nos demais sabores. Já o potássio foi detectado apenas em um dos quatro grupos de amostras.

As amostras pertencentes ao mesmo fabricante se localizam próximos entre si, comportamento um tanto que esperado, uma vez que a maioria dos fabricantes de refrigerantes, utilizam basicamente os mesmos componentes, possibilitando assim a proximidade entre si dos valores do resultado dos teores de sódio e lítio, teor de cinza, condutibilidade e STD.

4. CONCLUSÃO

Observou-se a formação de 6 grupos distintos, classificados em função do fabricante, demonstrando que o processo de produção de diferentes sabores é característico de cada marca, sendo possível por meio destes parâmetros identificar uma adulteração do produto em função de troca de rótulo, por exemplo, mostrando a viabilidade de se empregar este método simples, rápido, de baixo custo e quimicamente verde podendo ser usado para auxiliar casos onde não existem técnicas analíticas avançadas disponíveis para caracterização das amostras.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFRN - Campus Nova Cruz pela disponibilização do espaço cedido e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e apoio financeiro para realização do projeto.

6. REFERÊNCIAS

1. BNDES. O Setor de Bebidas no Brasil. Acessado pela última vez em 10 de agosto de 2016, no endereço: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3462/1/BS%2040%20O%20setor%20de%20bebidas%20no%20Brasil_P.pdf>.
2. BADOLATO, E.S.G., AUED-PIMENTEL, S., DURAN, M.C., NAGATO, L.A.F. Falsificação de uísques no Estado de São Paulo. Bol. IAL, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 2, 1993.
3. Food Safety Brazil – Segurança de Alimentos. Acessado pela ultima vez em 10 de agosto de 2016, no endereço: <<http://foodsafetybrazil.org/fraude-sem-alimentos-ate-onde-pode-ir-a-falsificacao/>>.
4. OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, É. T. G.; NÓBREGA, J. A. Química Nova, 27 (2004), 832.
5. FERREIRA, C. C.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Methyl oleate as matrix simulacrum for the simultaneous determination of metals in biodiesel samples by flame atomic emission spectroscopy. Talanta 138 (2015) 8.
6. FOOD And Nutrition Board, Dietary Reference Intake: The Essential Guide To Nutrient Requirements, National Academies Press, 2006.
7. MELO, R.; GELLEIN, K.; EVJE, L.; SYVERSEN, T. Minerals And Trace Elements In Commercial Infant Food. Food Chemistry And Toxicology, 46 (2008) 3339.