



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
CAMPUS LIMOEIRO DO NORTE
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

SHEYLA MARIA BARRETO AMARAL

**SUCO INTEGRAL DA LARANJA DOCE VAR. ‘DE RUSSAS’: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE**

LIMOEIRO DO NORTE - CE

2022

SHEYLA MARIA BARRETO AMARAL

SUCO INTEGRAL DA LARANJA DOCE VAR. ‘DE RUSSAS’: OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Marlene Nunes Damaceno

Coorientador: Prof. Dr. Cleilson do Nascimento Uchôa

LIMOEIRO DO NORTE - CE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A485s Amaral, Sheyla Maria Barreto.
 Suco integral da laranja doce var. 'de Russas' : Obtenção, caracterização e estabilidade / Sheyla Maria Barreto Amaral. - 2022.
 98 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Campus Limoeiro do Norte, 2022.
 Orientação: Profa. Dra. Marlene Nunes Damaceno.
 Coorientação: Prof. Dr. Cleilson do Nascimento Uchôa.
1. Ácidos orgânicos. 2. Citrus sinensis (L.) Osbeck. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Cultivo orgânico.
I. Título.

CDD 664



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
Rua Estevão Remigio de Freitas, 1145 - Bairro Centro - CEP 62930-000 - Limoeiro do Norte - CE - www.ifce.edu.br

ANEXO

SHEYLA MARIA BARRETO AMARAL

SUCO INTEGRAL DA LARANJA DOCE VAR. 'DE RUSSAS': OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE.

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus Limoeiro do Norte* como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Aprovado em: 18/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marlene Nunes Damaceno (Orientadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) - *campus Limoeiro do Norte*

Prof. Dr. Cleilson do Nascimento Uchôa (Coorientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) - *campus Limoeiro do Norte*

Prof. Dr. Pahlevi Augusto de Souza (Membro Interno Titular)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
(IFRN) - *campus Currais Novos*

Prof. Dr. Jonas Luiz Almada da Silva (Membro Externo Titular)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) - *campus Limoeiro do Norte*

Profa. Dra. Séfura Maria Assis Moura (Membra Externa Titular)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) - *campus Limoeiro do Norte*



Documento assinado eletronicamente por **Marlene Nunes Damaceno**, Professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, em 18/02/2022, às 14:14, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pahlevi Augusto de Souza**, Usuário Externo, em 18/02/2022, às 15:00, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jonas Luiz Almada da Silva**, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, em 18/02/2022, às 15:35, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Séfura Maria Assis Moura**, Professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, em 18/02/2022, às 16:51, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cleilson do Nascimento Uchoa**, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, em 25/02/2022, às 13:29, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade do documento pode ser conferida no site https://sei.ifce.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 informando o código verificador **3411886** e o código CRC **B68562BD**.

A Deus, que me deu forças para trilhar essa jornada, e à minha família que esteve presente comigo em todos os momentos.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por me conceder saúde, agraciar-me com sabedoria nas tomadas de decisões e me sustentar diante das dificuldades que encontrei no caminho.

Aos meus avós maternos, Maria de Fátima Silva e Raimundo Barreto da Silva, que me criaram, educaram e são para mim pai e mãe. Sempre me ampararam em cada etapa da minha vida, e no Mestrado não foi diferente, sempre ao meu lado, mesmo distantes.

Aos meus pais, Rosimeyre Barreto da Silva e Francisco Alex Pereira do Amaral, que me ajudaram nas tomadas de decisões e em tantas mudanças ao longo dessa jornada.

Ao meu noivo, Luis Antonio de Oliveira Freitas, pelo seu companheirismo, amor e paciência em todos os momentos, e à sua família, que agora também é minha, por me acolherem como se fosse uma filha, uma irmã, acompanhando de perto as minhas conquistas.

Aos meus familiares, irmãos, tios, avós paternos, primos, amigos e colegas que acompanharam minha trajetória, abrigaram-me e torceram por mim.

À minha orientadora professora Dra. Marlene Nunes Damaceno, pelos conhecimentos repassados, pela paciência, pelo companheirismo desde a Graduação, pela lembrança ao me indicar como exemplo de aluna, pelo seu carinho e pelo dom de ser inspiração para mim.

Aos demais professores, em especial, à Dra. Renata Chastinet Braga, à Dra. Séfura Maria Assis Moura e à Dra. Maria Aparecida Liberato Milhome, pelo incentivo à pesquisa, pela contribuição com a realização dos meus projetos e pela ajuda em alguns momentos difíceis.

Ao meu amigo Felipe Sousa da Silva, pela parceria nas pesquisas; aos técnicos de laboratório e servidores por sempre me receberem tão bem e por me auxiliarem quando precisei.

Aos bolsistas Raimundo Alves da Costa Júnior, Márcia Roberta Freitas Cavalcante, Francisca Nayara Ferreira de Freitas, Marjorie Maria Vidal Maia, Maria Jáine Bessa, Diana Barbosa Costa e Rayssa Maciel Moura, pela ajuda na realização da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro na concessão de bolsa de estudos.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo financiamento da pesquisa.

Ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), pelo suporte de laboratórios e equipamentos para a execução da pesquisa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte, pela estrutura concedida para a realização do curso.

“O ponto de partida de qualquer conquista é o desejo.”

Napoleon Hill

RESUMO

Esse estudo objetivou elaborar suco integral dos clones da laranjeira ‘de Russas’ (BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’) com certificação orgânica e analisar suas características de qualidade. Foram utilizados 20 frutos de cada clone para obtenção do suco, que foi extraído manualmente, com realização das análises físico-químicas de pH, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT) e relação SS/AT (Ratio). Quantificou-se o teor de ácido cítrico no dia da obtenção do suco, e a estabilidade da vitamina C durante três dias de armazenamento na temperatura de 4 °C, ao abrigo da luz, por meio da cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta. Os compostos orgânicos voláteis foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os dados foram avaliados por meio de análise de variância e teste t de Student a 5% de significância. O pH dos sucos de laranja dos clones estudados, apresentaram média superior a 4,00, 4,15 para o clone ‘01’ e de 4,06 para o clone ‘02’ ($p < 0,05$). Obteve-se teor médio de sólidos solúveis de 10,05 °Brix e 10,73 °Brix ($p \geq 0,05$) para os clones ‘01’ e ‘02’, respectivamente, atendendo ao estabelecido pela legislação (mínimo 10 °Brix). O Ratio foi de 23,81 para o clone ‘01’ e 26,72 para o clone ‘02’ ($p \geq 0,05$), superior ao valor mínimo (7,0) especificado, demonstrando que o suco do clone ‘02’ apresenta maior doçura que o suco do clone ‘01’. A técnica de cromatografia foi capaz de detectar maiores teores de ácido cítrico que a titulometria obtendo-se 0,90 e 0,96 g.100 mL⁻¹ ($p < 0,05$), e 0,42 e 0,40 g.100 mL⁻¹ ($p \geq 0,05$) para os clones ‘01’ e ‘02’, respectivamente. A validação do método demonstrou desempenho satisfatório com alto coeficiente de determinação ($R^2 > 0,990$), alta recuperação (91,10%), baixos coeficientes de variação para precisão (3,14%) e baixos limites de detecção (20 mg.L⁻¹) e quantificação (50 mg.L⁻¹). A concentração de vitamina C dos sucos ao final do armazenamento foi de 79,33% para o clone ‘01’ (55,16 a 43,76 mg.100 mL⁻¹) e de 86,40% para o clone ‘02’ (57,07 a 49,31 mg.100 mL⁻¹), respeitando o limite mínimo (25 mg.100 mL⁻¹). Foram identificados 30 compostos na fração volátil do suco do clone ‘01’ e 61 compostos no suco do clone ‘02’, destes, apresentaram-se como majoritários, 8 picos no clone ‘01’ e 10 picos no clone ‘02’. Conclui-se que, entre os clones estudados, o clone BRS ‘Russas 02’ apresenta maior potencial para a elaboração de suco integral.

Palavras-chave: Ácidos orgânicos. *Citrus sinensis* (L.) Osbeck. Compostos orgânicos voláteis. Cultivo orgânico.

ABSTRACT

This study aimed to prepare whole juice from ‘Russas’ orange tree clones (BRS ‘Russas 01’ and BRS ‘Russas 02’) with organic certification and to analyse their quality characteristics. A total of 20 fruits from each clone were used to prepare the juice which was manually extracted. Next, a physical-chemical analysis of pH, soluble solids (SS), titratable acidity (TA) and the SS/TA ratio was performed. The citric acid content on the day the juice was made and the stability of vitamin C during three days of storage at 4 °C, protected from light, were quantified by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. The volatile organic compounds were identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Data were evaluated by analysis of variance and the Student’s t-test at 5% significance. The pH of the orange juices from the studied clones presented an average higher than 4.00, specifically 4.15 for clone ‘01’ and 4.06 for clone ‘02’ ($p < 0.05$). The average soluble solids content of 10.05 °Brix and 10.73 °Brix ($p \geq 0.05$) was obtained for clones ‘01’ and ‘02’, respectively, meeting the level established by legislation (minimum 10 °Brix). The SS/TA ratio was 23.81 for clone 01 and 26.72 for clone ‘02’ ($p \geq 0.05$), higher than the minimum value (7.0) specified, demonstrating that the juice from clone ‘02’ presents greater sweetness than the juice from clone ‘01’. The chromatography technique was able to detect higher citric acid content than titration, obtaining 0.90 and 0.96 g.100 mL⁻¹ ($p < 0.05$), and 0.42 and 0.40 g.100 mL⁻¹ ($p \geq 0.05$) for clones ‘01’ and ‘02’, respectively. The method validation demonstrated satisfactory performance with a high coefficient of determination ($R^2 > 0.990$), high recovery (91.10%), low coefficients of variation for precision (3.14%) and low limits of detection (20 mg.L⁻¹) and quantification (50 mg.L⁻¹). The vitamin C concentration of the juices at the end of storage was 79.33% for clone ‘01’ (55.16 to 43.76 mg.100 mL⁻¹) and 86.40% for clone ‘02’ (57.07 to 49.31 mg.100 mL⁻¹), respecting the minimum limit (25 mg.100 mL⁻¹). Furthermore, 30 compounds were identified in the volatile fraction of the juice from clone ‘01’ and 61 compounds in the juice from clone ‘02’; of these, 8 peaks were presented as majorities in clone ‘01’ and 10 peaks in clone ‘02’. It is concluded that the BRS ‘Russas 02’ clone presents the greatest potential for producing whole juice among the studied clones.

Keywords: Organic acids. *Citrus sinensis* (L.) Osbeck. Volatile organic compounds. Organic cultivation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAO: Associação de Agricultura Orgânica
ABIO: Associação de Agricultores Biológicos do Rio de Janeiro
ALE: Alemanha
ANOVA: Análise de Variância
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC: *Association of Official Analytical Chemists*
Caged: Cadastro Geral de Empregados e Desempregados
Ceasa: Centrais de Abastecimento do Ceará
CitrusBR: Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos
CG: Cromatografia Gasosa
CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNPO: Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos
COVs: Compostos Orgânicos Voláteis
CV: Coeficiente de Variação
DAD: Detector de Arranjo de Diodos
DIC: Detector de Ionização de Chama
DO: Denominação de Origem
EM: Espectrometria de Massas
Embrapa: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA: Estados Unidos da América
FAO: *Food and Agriculture Organization*
FCOJ: *Frozen Concentrated Orange Juice*
FiBL: *Research Institute of Organic Agriculture*
GC: *Gas Chromatography*
HDL: *High Density Lipoprotein*
HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*
HS: *Headspace*
IBD: Instituto Biodinâmico
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ID: Identificação
IDR: Ingestão Diária Recomendada

IFOAM: *International Federation of Organic Agriculture Movements*

IG: Indicação Geográfica

IN: Instrução Normativa

INPI: Instituto Nacional de Propriedade Intelectual

IP: Indicação de Procedência

IPEA: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

IR: Índice de Refração

LD: Limite de Detecção

LDL: *Low Density Lipoprotein*

LQ: Limite de Quantificação

LSPA: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NIST: *National Institute of Standards and Technology*

PAM: Produção Agrícola Municipal

PM: Peso Molecular

Ratio: Relação Sólidos Solúveis/Acidez Titulável

RDC: Resolução da Diretoria Colegiada

RNC: Registro Nacional de Cultivares

RU: Reino Unido

SNPC: Serviço Nacional de Proteção de Cultivares

SPE: *Solid Phase Extraction*

SPME: *Solid Phase Microextraction*

TACO: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

TECPAR: Instituto de Tecnologia do Paraná

Tr: Tempo de retenção

USDA: *United States Department of Agriculture*

UV: Ultravioleta

UV-VIS: Ultravioleta-Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Frutos da laranjeira doce	21
Figura 2 – Estrutura molecular da vitamina C.....	25
Figura 3 – Estrutura dos compostos orgânicos voláteis presentes na laranja.....	28
Figura 4 – Top 10 da produção em toneladas de <i>commodities</i> no Brasil em 2020	28
Figura 5 – Produção de suco de laranja em toneladas no período de 2003 a 2021	29
Figura 6 – Laranjeira ‘de Russas’ (A) e frutos da laranjeira ‘de Russas’ (B)	30
Figura 7 – Polpa de clones da laranjeira ‘de Russas’	31
Figura 8 – Laranjeira ‘de Russas’ com gomose de <i>Phytophthora</i>	32
Figura 9 – Limão cravo	33
Figura 10 – Selos de garantia da qualidade do produto orgânico.....	34
Figura 11 – Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência.....	39
Figura 12 – Sistema de cromatografia gasosa	40
Figura 13 – Técnica de microextração em fase sólida no modo <i>headspace</i> e injeção da amostra	41
Figura 14 – Frutos de clones da laranja ‘de Russas’	55
Figura 15 – Fluxograma das etapas de obtenção do suco integral da laranja ‘de Russas’	56
Figura 16 – Curvas de calibração dos padrões - ácido ascórbico (A) e ácido cítrico (B)	58
Figura 17 – Cromatograma do padrão de ácido cítrico obtido por CLAE-UV	65
Figura 18 – Cromatogramas da quantificação do ácido cítrico no suco integral de clones da laranja ‘de Russas’ obtidos por CLAE-UV	67
Figura 19 – Cromatograma do padrão de ácido ascórbico obtido por CLAE-UV	69
Figura 20 – Percentual de degradação do ácido ascórbico no suco da laranja ‘de Russas’ ao longo do armazenamento.....	72
Figura 21 – Cromatogramas da estabilidade do ácido ascórbico no suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 01’ obtidos por CLAE-UV	74
Figura 22 – Cromatogramas da estabilidade do ácido ascórbico no suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 02’ obtidos por CLAE-UV	75
Figura 23 – Cromatograma dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 01’ extraídos por <i>HS-SPME</i> e analisados por <i>CG-EM</i>	77

Figura 24 – Cromatograma dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 02’ extraídos por <i>HS-SPME</i> e analisados por CG-EM	79
Figura 25 – Cromatogramas sobrepostos dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ extraídos por <i>HS-SPME</i> e analisados por CG-EM	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e composição do suco de laranja de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento	24
Tabela 2 – Caracterização físico-química do suco integral da laranja ‘de Russas’	62
Tabela 3 – Concentração do ácido cítrico no suco integral da laranja ‘de Russas’ através da técnica de CLAE-UV.....	66
Tabela 4 – Resultados da validação do ácido ascórbico através da técnica de CLAE-UV em suco integral da laranja ‘de Russas’	69
Tabela 5 – Estabilidade do ácido ascórbico no suco integral da laranja ‘de Russas’ armazenado sob refrigeração (4 °C) durante três dias após a obtenção através da técnica de CLAE-UV ...	71
Tabela 6 – Compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 01’ extraídos por <i>HS-SPME</i> e analisados por CG-EM	76
Tabela 7 – Compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 02’ extraídos por <i>HS-SPME</i> e analisados por CG-EM	78

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	16
APRESENTAÇÃO GERAL	16
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
REFERÊNCIAS	19
CAPÍTULO 2.....	21
REFERENCIAL TEÓRICO	21
1 ORIGEM DA LARANJA DOCE.....	21
2 ASPECTOS BOTÂNICOS DA LARANJA	22
3 CARACTERÍSTICAS E BENEFÍCIOS DA LARANJA E DO SUCO	23
3.1 Composição nutricional	23
3.2 Atributos de qualidade.....	25
3.3 Ácido ascórbico	25
3.4 Compostos orgânicos voláteis	26
4 PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO E CONSUMO	28
4.1 Laranja <i>in natura</i>	28
4.2 Suco de laranja concentrado congelado	29
5 A LARANJA ‘DE RUSSAS’	30
5.1 Características botânicas	31
5.2 Propagação	31
5.3 Produção orgânica e agricultura familiar	33
5.4 Indicação Geográfica.....	36
6 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	38
6.1 Definição e origem	38
6.2 Cromatografia líquida de alta eficiência	39
6.3 Cromatografia gasosa	40
REFERÊNCIAS	42

CAPÍTULO 3..... 54

SUCO INTEGRAL DA LARANJEIRA ‘DE RUSSAS’: CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE	54
1 INTRODUÇÃO	54
2 MATERIAL E MÉTODOS	55
2.1 Obtenção das laranjas ‘de Russas’	55
2.2 Processamento do suco integral da laranja ‘de Russas’	56
2.3 Análises físico-químicas	57
2.4 Análise de ácidos orgânicos	57
2.4.1 <i>Preparação da solução da fase móvel</i>	57
2.4.2 <i>Preparação das soluções padrão e obtenção das curvas de calibração</i>	58
2.4.3 <i>Validação do método para o ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV)</i>	58
2.4.3.1 <i>Seletividade</i>	59
2.4.3.2 <i>Linearidade</i>	59
2.4.3.3 <i>Precisão</i>	59
2.4.3.4 <i>Exatidão</i>	59
2.4.3.5 <i>Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)</i>	59
2.4.4 <i>Preparação e injeção da amostra</i>	60
2.5 Análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs) por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)	60
2.5.1 <i>Extração dos analitos e injeção no sistema cromatográfico</i>	60
2.5.2 <i>Identificação dos compostos voláteis</i>	61
2.6 Análise estatística.....	61
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.1 Caracterização físico-química	62
3.2 Quantificação do ácido cítrico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV).....	65
3.3 Validação do método para o ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV).....	68
3.4 Avaliação da estabilidade do ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV).....	70

3.5 Análise dos compostos orgânicos voláteis por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	76
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXO.....	89

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

Em 1753, Carolus Linnaeus descreveu o gênero *Citrus*, e, desde então, vem sendo estudada sua taxonomia e o número de espécies existentes. As frutas cítricas pertencem à família Rutaceae, mais comumente encontradas em regiões tropicais, consideradas as mais disseminadas no mundo, incluindo laranjas, toranjas, tangerinas, pomelos, limas e limões. A principal fruta do grupo é a laranja doce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), responsável por cerca de 70% da produção e do consumo total (ARAÚJO; BUDOIA, 2019; SHARMA *et al.*, 2017).

Segundo dados do Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2021, a laranja é uma das espécies vegetais de maior oferta no Brasil, conferindo-lhe o título de maior produtor mundial da fruta e maior exportador de suco do mundo. Das 21 espécies de frutas produzidas no país, a laranja ocupa o primeiro lugar (KIST; CARVALHO; BELING, 2021).

Apesar da posição de destaque que alguns estados exercem na citricultura brasileira, o polo que detém a maior produção é São Paulo e o Triângulo/Sudoeste Mineiro, mais conhecido por cinturão citrícola, presente em 350 municípios (GUERREIRO NETO; FIGUEIRA, 2021). Dados do Cadastro Geral de Empregados e Desempregados (Caged) divulgados pela Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CitrusBR) relatam que em 2020 a citricultura brasileira foi responsável por 38.327 admissões, o que representa 10,23% dos empregos gerados no estado de São Paulo e 6,33% do total brasileiro, um dos setores de destaque na geração de empregos no país (CITRUSBR, 2021).

De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a Região Nordeste é a segunda maior produtora de laranja do país, contribuindo, até o momento, com 1.165.973 toneladas na safra 2021, antecedida pela Região Sudeste, que detém mais de 80% da produção (IBGE, 2022).

Diversos fatores influenciam negativamente a expansão da citricultura nordestina, como clima quente e seco; dificuldade de aquisição de cultivares que se adaptem aos estresses bióticos e abióticos e de mudas com qualidade genética e fitossanitária; ausência de solos férteis, de águas apropriadas para irrigação, de assistência técnica e de extensão rural; e o não acesso dos agricultores ao crédito rural (ALMEIDA; PASSOS, 2011; SOMBRA *et al.*, 2018a).

Apesar desses obstáculos, o Ceará, quarto maior produtor de laranjas da Região Nordeste (IBGE, 2021), possui potencial de regeneração e ampliação da cadeia produtiva, diante da ausência ou controle das principais doenças e pragas de importância econômica e de doenças que afetam a citricultura mundial (SOMBRA *et al.*, 2019).

O Ceará possui uma variedade de laranja adaptada ao semiárido, denominada laranja ‘de Russas’, tornando Russas – município localizado na região do Vale do Jaguaribe – reconhecido como a “terra da laranja” (PASSOS *et al.*, 2020). Apesar disso, a área colhida de laranja entre os anos 1990 e 2020 desse município teve redução de 70 para 36 hectares. Em contrapartida, o município vizinho, Jaguaruana, localizado na região do Litoral Leste do Estado, apresentou aumento de mais de 280% da área colhida, passando de 30 para 106 hectares no mesmo período, sendo considerado um potencial produtor da cultura no Ceará. Outros municípios também são produtores, como Quixeré, Limoeiro do Norte e Tabuleiro do Norte indicando que a produção não se limita apenas ao município de Russas, e vem ganhando espaço nos pomares do estado (IBGE, 2020).

A Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Mandioca e Fruticultura em Cruz das Almas (BA) vêm estudando os clones da laranjeira ‘de Russas’, cultivados sob a forma de pés-francos na região do Vale do Jaguaribe desde meados de 1930 (PASSOS *et al.*, 2013). Considerada mais doce do que a laranja ‘Pera’, essa variedade vem ganhando espaço na mesa do consumidor e detém potencial de atender a demanda mercadológica de frutas de mesa do estado (SOMBRA *et al.*, 2016).

Não obstante, embora já existam 8 clones (BRS ‘Russas 01’, ‘02’, ‘03’, ‘04’, ‘05’, ‘06’, ‘07’, ‘08’) identificados, selecionados e registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), ela é comercializada somente na forma *in natura*, sem utilizar processamentos que agreguem valor ao produto, bem como, não se encontram estudos que detalhem suas características alimentícias (SOMBRA *et al.*, 2018b).

Frente ao exposto, o processamento de frutos dos clones com maior cultivo (BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’) da laranjeira ‘de Russas’ na obtenção de suco integral possibilitará conhecer suas características e contribuir para a identificação do clone mais apropriado para elaboração desse derivado, oferecendo a consumidores e apreciadores do fruto uma nova forma de consumo.

Nos próximos capítulos, será apresentado não só o referencial teórico (Capítulo 2), mas também o processo de obtenção, caracterização e estabilidade do suco integral dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ da laranjeira ‘de Russas’ (Capítulo 3).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Elaborar suco integral dos clones da laranjeira ‘de Russas’ (BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’) com certificação orgânica e analisar suas características de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as características físico-químicas do suco e verificar se estão em conformidade com a legislação vigente;
- Acompanhar a estabilidade do ácido ascórbico presente no suco durante três dias de armazenamento após a extração utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta;
- Extrair e caracterizar os compostos orgânicos voláteis presentes no suco por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas;
- Verificar o desempenho dos métodos correlacionando com os resultados obtidos entre os clones, definindo qual clone possui potencial para a produção de suco integral;
- Transmitir as informações para a academia e a indústria, contribuindo com a difusão do conhecimento da cultura no estado cearense, com a sustentabilidade local e com a oferta mercadológica desse derivado.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. O.; PASSOS, O. S. **Citricultura brasileira em busca de novos rumos: desafios e oportunidades na região Nordeste**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2011. 160 p.

ARAÚJO, A. C. C.; BUDOIA, S. A. G. Características físico-químicas e benefícios da farinha de laranja. **Nutrição Brasil**, v. 18, n. 1, p. 49-54, 2019. <https://doi.org/10.33233/nb.v18i1.1625>

CITRUSBR. Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos. **Citricultura gera mais de 38 mil empregos em 2020**. 2021. Disponível em: <https://citrusbr.com/noticias/citricultura-gera-mais-de-38-mil-empregos-em-2020/>. Acesso em: 12 jan. 2022.

GUERREIRO NETO, G.; FIGUEIRA, S. R. F. Maior dificuldade fitossanitária à produção da laranja no principal cinturão citrícola brasileiro-safras de 2017 a 2019. **Citrus Research & Technology**, v. 42, e1066, 2021. <http://dx.doi.org/10.4322/crt.22521>

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola –janeiro de 2022**. 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/ceara>. Acesso em: 10 fev. 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal – 2020**. 2021. Disponível em: <https://ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>. Acesso em: 10 fev. 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Sidra: produção Agrícola Municipal – 1990 a 2020**. 2020. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457#resultado>. Acesso em: 04 jan. 2022.

KIST, B. B.; CARVALHO, C. de; BELING, R. R. **Anuário brasileiro de Horti&Fruti 2021**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2021. 104 p.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. S.; BARBOSA, C. J.; CUNHA SOBRINHO, A. P. **Clones da laranjeira ‘DE RUSSAS’**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2013. 4 p.

PASSOS, O. S.; SOUZA, J. da S.; ALMEIDA, C. O. de; CARVALHO, J. E. B. de; BASTOS, D. C.; LEDO, C. A. da S. **Revitalização da citricultura do Vale Jaguaribe - CE**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2020. 38 p.

SHARMA, K.; MAHATO, N.; CHO, M. H.; LEE, Y. R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. **Nutrition**, v. 34, n. 2, p. 29-46, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.09.006>

SOMBRA, K. E. S.; ANDRADE, H. M.; LOUREIRO, F. L. C.; OLIVEIRA, F. E.; BASTOS, D. C.; UCHÔA, C. N. Desenvolvimento de laranjeiras variedade ‘de Russas’ pés francos e clones enxertados no semiárido Cearense. **Nativa**, v. 7, n. 1, p. 6-12, 2019. <http://dx.doi.org/10.31413/nativa.v7i1.6048>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; BASTOS, D. C. Citricultura desenvolvida na agricultura de base familiar do município de Russas, Ceará. **Cultura Agronômica**, v. 25, n. 3, p. 303-316, 2016.

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N. A citricultura como instrumento de preservação da agricultura familiar no semiárido cearense, Brasil. **Revista de Extensão e Estudos Rurais**, v. 7, n. 1, p. 21-40, 2018a. <http://dx.doi.org/10.18540/rever712018353-372>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; RODRIGUES, A. J. O.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N.; SOUZA, P. A. Identificação e caracterização físico-química de frutos de laranja ‘de Russas’ no semiárido cearense, Brasil. **Citrus Research & Technology**, v. 39, e1035, 2018b. <https://doi.org/10.4322/crt.39161>

CAPÍTULO 2

REFERENCIAL TEÓRICO

1 ORIGEM DA LARANJA DOCE

De acordo com os pesquisadores, as frutas cítricas são originárias da Ásia Oriental, desde a vertente meridional do Himalaia até a China meridional, Indochina, Tailândia, Malásia e Indonésia (AGUSTÍ, 2003; DAVIES; ALBRIGO, 1994).

Estudos indicam que a laranja (Figura 1) se originou do cruzamento do pomelo (*Citrus maxima* Burm.) com a tangerina (*Citrus reticulata* Blanco) e que foi levada da Ásia para o norte da África, na Idade Média chegando ao sul da Europa. Por fim, chegou às Américas, por volta do ano 1500 (REIS, 2006; SILVA, 2015).

Figura 1 – Frutos da laranjeira doce



Fonte: Elaborada pela autora.

No século IV a.C, as frutas cítricas foram introduzidas na Europa com as cidras, seguidas pelo limoeiro (séc. X d.C.), pelas laranjeiras doces (séc. XV d.C.) e pelas tangerineiras (séc. XIX d.C.). Cristóvão Colombo foi responsável por levá-las à América, mais precisamente ao Haiti, em 1493. Na África do Sul, os citros chegaram em 1654; e na Austrália, em 1788 (DORNELLES, 1988; KOLLER, 1994).

As primeiras introduções da laranja doce foram perdidas após a queda do Império Romano. Em 1425 foi reintroduzida pelos genoveses através de suas rotas comerciais. São reconhecidos quatro tipos de laranjas doces: as comuns, as de umbigo, as pigmentadas e as de baixa acidez (ALBRIGO; STELINSKI; TIMMER, 2019).

No Brasil, as frutas cítricas foram introduzidas por volta de 1500 pelas primeiras expedições colonizadoras portuguesas, no litoral baiano. No Rio Grande do Sul, os citros foram trazidos pelos açorianos, no Vale do Rio Taquari, em 1760, com mudas de pé-franco, expandindo-se logo depois ao Vale do Rio Caí (MOREIRA; MOREIRA, 1991).

Segundo Hasse (1987), em estudo sobre a laranja do Brasil que considerou o período de 1500 a 1987, a laranja ‘Pera’ é referida apenas no final do século XIX, com sua origem no Rio de Janeiro, onde era mais cultivada. Até essa data, a laranja ‘Pera’ não havia sido citada em nenhuma publicação.

2 ASPECTOS BOTÂNICOS DA LARANJA

A laranja é uma das frutas mais cultivadas em todo mundo, pertence à família Rutaceae e está dividida em dois grupos: a laranjeira doce e a azeda. A laranja doce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) é a espécie cítrica de maior importância, e agrupa grande parte das variedades que são cultivadas no mundo. No Brasil, destacam-se as variedades ‘Pera’, ‘Valência’, ‘Natal’ e ‘Folha Murcha’, destinadas ao consumo direto e à elaboração de suco (BASTOS *et al.*, 2014).

A laranjeira é uma planta de porte médio, atingindo em média 5 a 10 metros de altura, com copa densa e base arredondada. Suas folhas são aromáticas, verdes e brilhantes, as flores são brancas e pequenas. O fruto possui formato arredondado, casca alaranjada e epicarpo rico em pectina. Possui diversas vesículas (gomos) de suco protegidas por uma película de cera, denominada de casca (flavedo), na qual estão as substâncias responsáveis pelo aroma e pela coloração da fruta. Em sua parte interna, comestível, há segmentos compostos por vesículas de suco, além da parte sólida (membranas e albedo), que é fonte de fibras e compostos bioativos, bem como sementes (CITRUSB, 2020; NEVES *et al.*, 2011; UFRGS, 2020).

O clima exerce influência direta na qualidade e na composição dos frutos, como a quantidade de suco presente, o tamanho do fruto, a maturação e o teor de sólidos. Diante das condições de cultivo, solo e clima, a laranja adaptou-se ao Brasil com facilidade. A faixa de temperatura ideal para obtenção de um fruto com a qualidade exigida varia de 22 a 33 °C (nunca acima de 36 °C e abaixo de 12 °C) com média anual em torno de 25 °C (ANDRADE, 2019).

As chuvas bem distribuídas ao longo do ano contribuem para a qualidade do cultivo, sendo ideal que ocorra uma precipitação em torno de 1.200 mm. Caso haja um déficit hídrico, pode ser realizada irrigação artificial para correção. É preferível que a umidade do ar esteja em torno de 60 a 80%. Não menos importante, deve-se pensar na influência do solo, embora a laranjeira consiga se desenvolver em diversos tipos de solos sejam arenosos, argilosos, profundos e permeáveis, a planta se adapta melhor em solos areno-argilosos, profundos e bem drenados, devendo evitar solos rasos e com possibilidade de encharcamento (CUNHA SOBRINHO *et al.*, 2013; OLIVEIRA; MENELAU, 2017).

3 CARACTERÍSTICAS E BENEFÍCIOS DA LARANJA E DO SUCO

3.1 Composição nutricional

A maneira mais eficaz de adquirir os benefícios que a laranja possui é consumi-la na forma de suco ou *in natura*. Alguns estudos indicam que a ingestão de duas laranjas por dia fornece a quantidade de vitamina C que o corpo humano necessita (SILVA, 2015).

De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), em uma porção de 100 g, o suco da laranja Pera *in natura*, variedade mais produzida no Brasil, possui composição nutricional de 91,3 g.100 g⁻¹ de água; 7,6 g.100 g⁻¹ de carboidratos; 0,7 g.100 g⁻¹ de proteína; 0,1 g.100 g⁻¹ de lipídeos; 0,3 g.100 g⁻¹ de cinzas e quantidade traços de fibra alimentar. Quanto aos minerais e às vitaminas, 7 mg.100 g⁻¹ de cálcio; 14 mg.100 g⁻¹ de fósforo; 8 mg.100 g⁻¹ de magnésio; 149 mg.100 g⁻¹ de potássio; 0,03 mg.100 g⁻¹ de manganês; 0,01 mg.100 g⁻¹ de cobre; quantidade traços de ferro, sódio e zinco e das vitaminas B1, B2, B3 e B6; 73,3 mg.100 g⁻¹ de vitamina C, e valor calórico total de 33 kcal.

Segundo a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 269, de 22 de setembro de 2005, a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitamina C para adultos é de 45 mg (BRASIL, 2005), ou seja, dependendo da variedade, condições de cultivo, cuidados pós-colheita, e do modo de preparo, apenas uma porção de 100 g do suco de laranja fornece a IDR desse nutriente.

Além da vasta gama de constituintes nutricionais citados, a laranja possui ainda um alto conteúdo de micronutrientes e fitoquímicos, incluindo substâncias com propriedades antioxidantes (SDIRI *et al.*, 2020). Estudos diversos comprovam que os benefícios da ingestão da laranja e do seu suco são provenientes da vitamina C, compostos fenólicos, flavonoides e carotenoides, compostos bioativos que atuam no reforço do sistema imunológico (GONÇALVES *et al.*, 2017; MILES; CALDER, 2021).

Ademais, são citados na literatura os benefícios relacionados ao β -caroteno, composto bioativo que confere a coloração da laranja, pode auxiliar na prevenção do câncer e de infartos (JOHNSON; RUSSELL, 2004). O consumo do suco pode ajudar na redução do colesterol ruim (*low density lipoprotein* - *LDL*) e aumentar o colesterol bom (*high density lipoprotein* - *HDL*) (FRANKE *et al.*, 2005).

Os componentes antioxidantes da laranja melhoram o funcionamento dos vasos sanguíneos, combatendo as doenças cardiovasculares (BUSCEMI *et al.*, 2012). As fibras presentes na casca, mais precisamente a pectina (parte branca), auxiliam na digestão (WANG *et al.*, 2015). O cálcio presente no bagaço da laranja ajuda na manutenção dos ossos, na formação dos músculos e do sangue, e o ferro atua na formação da hemoglobina e no transporte de oxigênio (SILVA *et al.*, 2017).

O suco de laranja é o principal derivado da fruta, o Decreto nº 6.871 regulamenta a Lei nº 8.918 (padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização de bebidas), e define-o, no art. 18, como: bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da laranja (*Citrus sinensis*), por meio de processo tecnológico adequado (BRASIL, 2009).

Para que se obtenha um produto de qualidade, atendendo as normas e as exigências do mercado, a Instrução Normativa (IN) nº 37, de 1 de outubro de 2018, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) dispõe sobre os parâmetros analíticos de suco e de polpa de frutas e a listagem das frutas e demais quesitos complementares aos padrões de identidade e qualidade já fixados (BRASIL, 2018). O suco de laranja deve obedecer a características e composição descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características e composição do suco de laranja de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Parâmetro	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis em °Brix, a 20° C	10	-
Relação de sólidos solúveis em °Brix/acidez em g.100 g ⁻¹ de ácido cítrico anidro	7	-
Ácido ascórbico (mg.100 mg ⁻¹)	25	-
Açúcares totais naturais da laranja (g.100 g ⁻¹)	-	13
Óleo essencial de laranja (%v/v)	-	0,035

Fonte: BRASIL (2018).

3.2 Atributos de qualidade

As diversas características de um fruto influenciam diretamente na sua qualidade, mas a aparência ganha destaque no que diz respeito à comercialização de citros tanto para o consumo *in natura*, quanto para o processamento (LEMOS *et al.*, 2012). Os atributos de qualidade dos frutos se relacionam com a aparência, sabor, aroma, textura e valor nutritivo. A aparência está associada principalmente à variável de coloração externa, e para o processamento do fruto na elaboração de derivados, a cor interna também exerce influência (COELHO *et al.*, 2019).

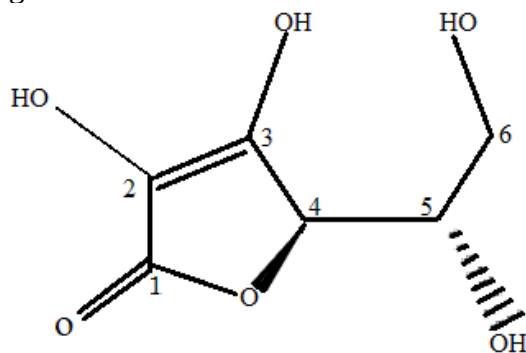
A qualidade de um fruto é um dos principais fatores que determinam o destino que ele terá na pós-colheita. No caso da laranja, para verificação da sua qualidade são analisados os parâmetros: composição química, incluindo o teor de vitamina C presente, expresso em ácido ascórbico, pH, sólidos solúveis, acidez titulável, relação sólidos solúveis/acidez titulável (Ratio), cor e sabor do fruto (AMARO; TADINI, 2021).

Essas variáveis podem sofrer alterações dependendo da variedade, solo, clima e condições de armazenamento na pós-colheita, devendo se manter estáveis para garantir a qualidade até chegar à mesa do consumidor (CHITARRA; CHITARRA, 2005; FELLOWS, 2019). Uma alternativa para controlar os fatores pré e pós-colheita é acompanhar os teores de vitamina C presentes ajudando a manter maiores concentrações possíveis (COSTA, 2016).

3.3 Ácido ascórbico

A vitamina C ou o ácido ascórbico (Figura 2) é considerada um agente com potencial antioxidante, com capacidade de inibir o desenvolvimento das reações oxidativas provocadas no organismo humano (CUNHA *et al.*, 2014; SDIRI *et al.*, 2020).

Figura 2 – Estrutura molecular da vitamina C



Fonte: Adaptado de NIST (2021).

É uma vitamina hidrossolúvel e sensível a altas temperaturas, degradando-se rapidamente quando exposta ao oxigênio, por isso é considerada um antioxidante instável. Durante o processamento de um alimento, a vitamina C sofre degradação, podendo ser influenciada pelo pH, exposição a luz, oxigênio e temperatura, diante das reações químicas e bioquímicas oriundas do processamento e das etapas finais de envase e estocagem do produto (CARDOSO *et al.*, 2015; FONSECA; PETEAN, 2018; SAQUETI *et al.*, 2021).

Assim como outros compostos antioxidantes, o teor de vitamina C presente nos frutos sofre influência também das condições ambientais, das práticas agrícolas, do genótipo da planta e do índice de maturação do fruto (ROMEO *et al.*, 2020). Devido a esses fatores, a vitamina C é utilizada como indicador de qualidade e até de conservação em frutas, vegetais e seus derivados, pois ela se degrada mais facilmente no período de armazenamento do que outros compostos que possam estar presentes (SOUZA *et al.*, 2017).

O suco de laranja exerce papel importante no alcance da Ingestão Diária Recomendada dessa vitamina, visto que o ser humano não é capaz de sintetizar o ácido ascórbico em seu organismo, necessitando da dieta alimentar para alcançar a IDR (DALLAGO *et al.*, 2020).

Diversas técnicas de análises têm sido utilizadas para quantificar a vitamina C presente em sucos de frutas como titulometria, fluorometria, espectrofotometria, e outras mais sensíveis, como é o caso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que se sobressai diante da propriedade de separação dos interferentes analíticos e da rapidez no preparo da amostra, proporcionando menores condições para a degradação do ácido ascórbico (ROSA *et al.*, 2007; FABRICIO, 2018; MENDONÇA; FONTANA, 2021).

3.4 Compostos orgânicos voláteis

Outros dois parâmetros de qualidade, também muito importantes, principalmente, são o aroma e o sabor do produto. São características sensoriais que agradam aos consumidores, principalmente no caso do suco, por estar intimamente relacionado ao aroma da fruta *in natura*, como é o caso do suco de laranja (FAN *et al.*, 2009; MARQUES, 2016, 2019).

A constituição do aroma das frutas é proveniente da liberação de compostos voláteis de baixo peso molecular (PM), conferindo odores que são captados pelo sistema sensorial olfativo dos seres humanos. O aroma associado também aos parâmetros de cor, textura e ao tamanho de um fruto contribui com a propensão do consumidor a adquiri-lo. Permite, ainda, diferenciar variedades de uma mesma espécie e caracterizar sua qualidade (MARIANO *et al.*, 2022).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) ou do inglês *volatile organic compounds* – VOCs – possuem caráter hidrofóbico e baixa massa molecular, com aproximadamente 20 átomos de carbono, tornando-os facilmente aptos a evaporar à temperatura ambiente, a atravessar membranas celulares e na ausência de uma barreira de difusão, serem liberados no ar ou no solo (SCHENKEL *et al.*, 2015).

No que concerne às classes químicas, os COVs são pertencentes a diferentes classes, incluindo principalmente compostos de origem terpênica e derivados de ácidos graxos, como os álcoois, as cetonas, as lactonas, compostos aromáticos e ésteres, que, em combinações mínimas, formam o aroma dos alimentos (GARCÍA *et al.*, 2019).

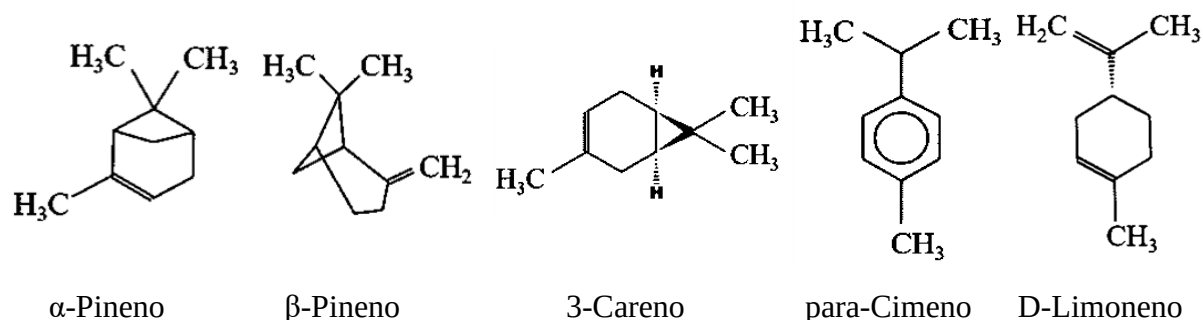
Os terpenos compõem um vasto grupo de moléculas orgânicas, sintetizadas como metabólitos secundários, principalmente pelas plantas, protegendo-as dos ataques de agentes externos por sua ação antimicrobiana. Quando compostos por apenas carbono e hidrogênio são quimicamente denominados hidrocarbonetos, mas, se possuírem oxigênio em sua estrutura, são chamados de terpenoides, desempenhando variadas funções orgânicas, tais como: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos, e podem ainda ser cíclicos ou aromáticos (PINHEIRO; TARANTO; TOMAZ, 2018).

Os terpenos são classificados com base na quantidade de unidades de isopreno em sua estrutura (C₅H₈). Os que possuem duas unidades de isopreno, ou dez carbonos, são denominados monoterpenos (ausência de oxigênio) ou monoterpenoides (presença de oxigênio) (BEZERRA *et al.*, 2019). Os monoterpenos e os monoterpenoides apresentam capacidade de volatilização proeminente, contribuindo relevantemente para o aroma dos produtos naturais, especialmente de frutas cítricas, especiarias, condimentos e ervas aromáticas, característica que os terpenos com moléculas de tamanho maior não possuem (FELIPE; BICAS, 2017).

A determinação dos compostos voláteis tem sido realizada através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). A partir da década de 60, surgiram técnicas para avaliar a importância de cada composto volátil no aroma e sabor dos alimentos (CANUTO; GARRUTI; MAGALHÃES, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Figueiredo, Tocchini e Bordoni (1979) foram os pioneiros na pesquisa com sucos brasileiros, elaborando suco de laranja concentrado e avaliando o perfil de voláteis dos sucos por 180 dias, utilizando a técnica *headspace*-cromatografia gasosa, e a aceitação sensorial dos produtos. Brealey (1972) e Mirhosseini *et al.* (2007) quantificaram e qualificaram os compostos orgânicos voláteis presentes na laranja, dentre os quais se destacam o α -Pineno, β -Pineno, 3-Careno, para-Cimeno e D-Limoneno (Figura 3).

Figura 3 – Estrutura dos compostos orgânicos voláteis presentes na laranja



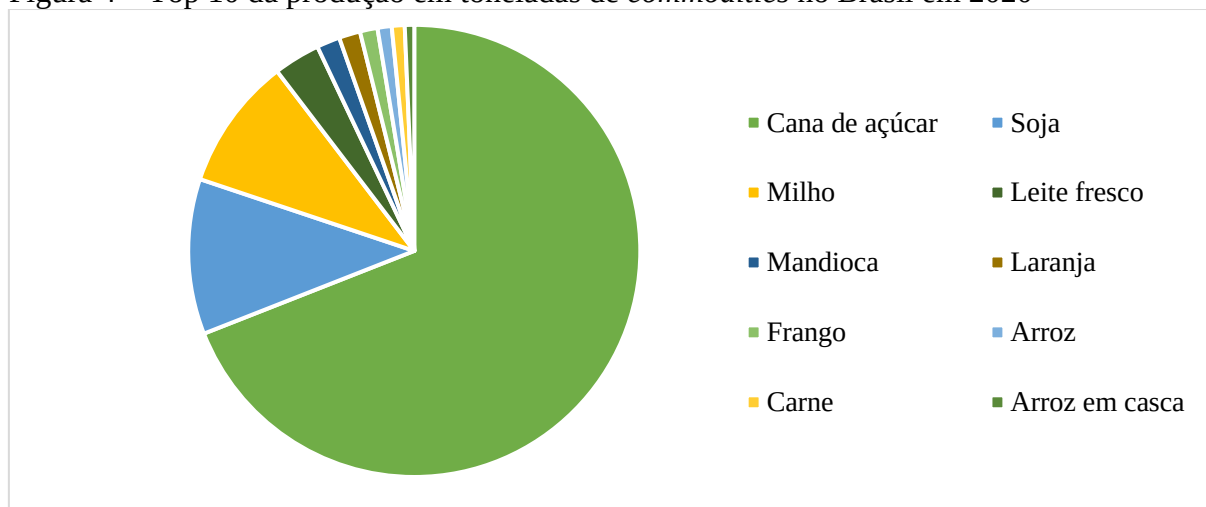
Fonte: Adaptado de NIST (2021).

4 PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO E CONSUMO

4.1 Laranja *in natura*

A produção de frutas cítricas é considerada uma das mais importantes atividades comerciais em muitos países de climas tropicais e subtropicais, como Brasil, Índia e China, que atualmente são os principais países produtores de citros no mundo (SDIRI *et al.*, 2020).

O Brasil lidera o *ranking* da produção mundial de laranjas, segundo dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization - FAO*). A laranja permanece na 6ª posição das dez melhores *commodities* do país (Figura 4), com produção de 16.707.897 toneladas em 2020 (última atualização) (FAO, 2021).

Figura 4 – Top 10 da produção em toneladas de *commodities* no Brasil em 2020

Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2021).

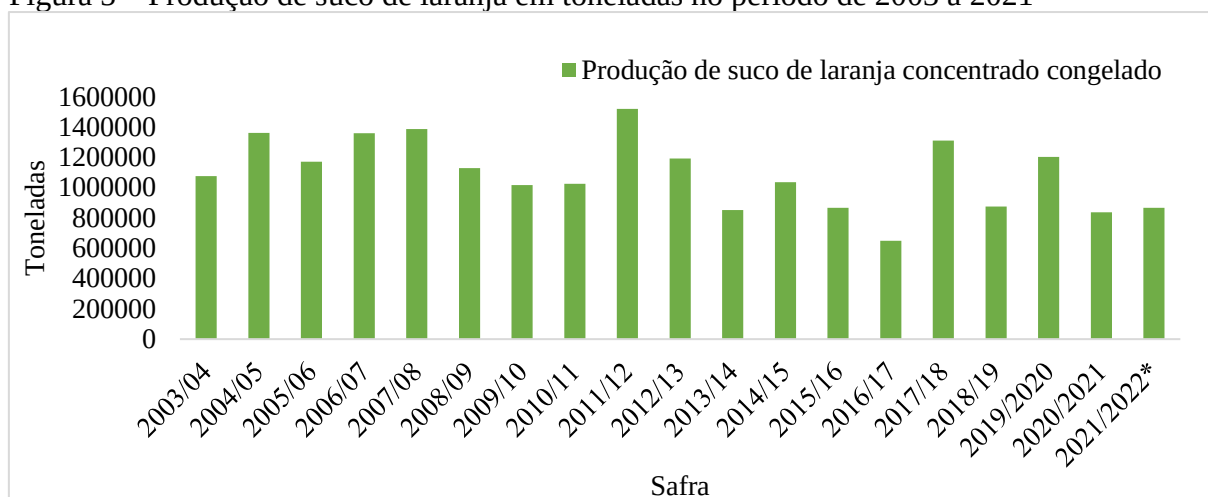
Dados da pesquisa da Produção Agrícola Municipal (PAM), divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2020, no Brasil, 574.563 hectares de laranja foram plantados, com 572.698 hectares de área colhida. O país produziu 16.707.897 toneladas, com rendimento médio de 29.174 kg por hectare, e valor de produção de R\$ 10.898.251,00, participando com 2,3% no total do valor da produção dos principais produtos da agricultura nacional, ocupando a quarta posição dos principais produtos da região Sudeste (IBGE, 2020).

Em relação à exportação no Brasil, de julho de 2021 a janeiro de 2022, um total de 8,0 milhões de toneladas de laranja *in natura* foram exportadas no país, segundo relatório “Citrus: World Markets and Trade”, divulgado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture – USDA*) em janeiro de 2022. O Brasil apresentou um consumo de 4,749 milhões de toneladas de laranjas, reportando-se ainda que 30,259 milhões de toneladas de laranja foram consumidas em todo mundo no mesmo período (USDA, 2022).

4.2 Suco de laranja concentrado congelado

O Brasil continua sendo o maior produtor e maior exportador mundial de suco de laranja concentrado congelado (65 °Brix) (*frozen concentrated orange juice – FCOJ*) (FAO, 2021). Na Figura 5, demonstra-se a produção de suco de laranja em toneladas no período de 2003 a 2021, divulgada pela Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos, com produção estimada de 865.767 toneladas de suco de laranja na safra 2021/2022 (CITRUSBR, 2022).

Figura 5 – Produção de suco de laranja em toneladas no período de 2003 a 2021



Fonte: Adaptado de CitrusBR (2022). *Sujeito a atualização.

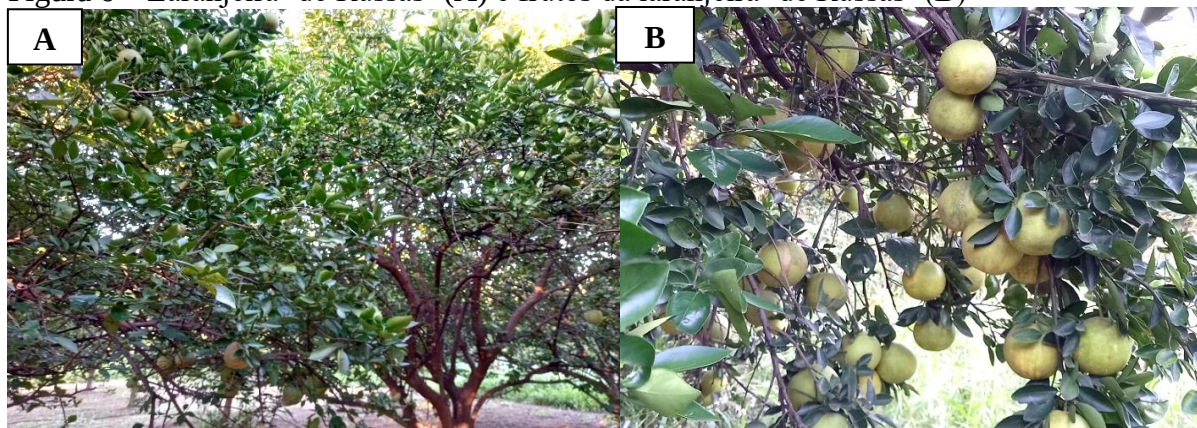
Dados do Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2021 indicam que a produção do suco de laranja no principal cinturão citrícola brasileiro (São Paulo e o Triângulo/Sudoeste Mineiro) foi estimada em 817.744 toneladas na safra 2020/21, redução de 32% em relação ao período anterior, associada ao ciclo de bienalidade negativa, ou seja, ano de safra pequena e de escassez hídrica enfrentada pelo cinturão em 2020 (KIST; CARVALHO; BELING, 2021).

Em relação à exportação, o Brasil deve ser responsável por três quartos das exportações globais no período 2021/22. No período de julho de 2021 a janeiro de 2022, o país exportou 1,000 milhão de toneladas de suco de laranja concentrado congelado, a Europa continua sendo o principal destino. No mesmo período, no Brasil, houve um consumo de 75.000 toneladas do suco de laranja, e mundialmente de 1,699 milhões de toneladas (USDA, 2022).

5 A LARANJA ‘DE RUSSAS’

Acredita-se que, em meados de 1930, a laranja ‘de Russas’ (Figura 6) tenha chegado à região do Vale do Jaguaribe através dos jesuítas portugueses, ao introduzir as sementes, sendo desde então cultivadas sob a forma de pés-francos (propagadas por sementes), despertando o interesse de agricultores, pesquisadores e comerciantes da região (PASSOS *et al.*, 2013).

Figura 6 – Laranjeira ‘de Russas’ (A) e frutos da laranjeira ‘de Russas’ (B)



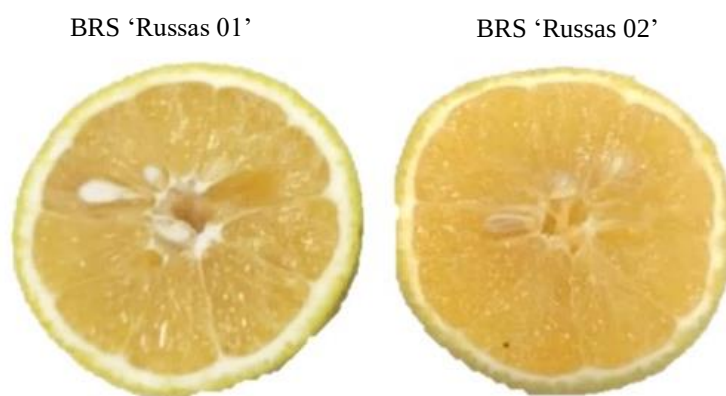
Fonte: Elaborada pela autora.

Ao utilizar as sementes da laranja ‘de Russas’ que possuíam características mais desejáveis, os pequenos agricultores conseguiram selecionar mutações que agradassem o paladar dos consumidores de frutas cítricas da região do Vale do Jaguaribe. Até metade da década de 90, essa laranja era a mais preferida na capital cearense, atualmente é desconhecida pela maior parcela dos atacadistas que operam na Central de Abastecimento de Fortaleza-CE (Ceasa) (PASSOS *et al.*, 2020; SOMBRA *et al.*, 2019).

5.1 Características botânicas

A laranja ‘de Russas’ é uma variedade da laranja doce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). A planta adulta é enxertada no citrumelo ‘Swingle’, sua copa é arredondada, de porte médio, possui de 3,4 a 4,0 metros de altura, diâmetro variando de 2,7 a 3,5 metros, aos sete anos. Sua folha é grande, de tonalidade verde claro e limbo recurvado; o fruto possui formato cilíndrico, tamanho médio a grande, variando de 190 a 270 g; a casca é lisa ou rugosa, predominantemente verde e com polpa alaranjada; o número de sementes por fruto varia de 2 a 18. Os clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ possuem poucas sementes (0 a 6), sendo considerados *seedless* (sem sementes) (Figura 7) (PASSOS *et al.*, 2013; SOMBRA *et al.*, 2016).

Figura 7 – Polpa de clones da laranjeira ‘de Russas’



Fonte: Elaborada pela autora.

Possui acidez total entre 0,6 e 0,9%, sólidos solúveis totais de 6,6 a 8,4 °Brix e a relação sólidos solúveis/acidez titulável (Ratio) variando de 7,6 a 15,2. Com floração principalmente no mês de setembro e maturação em meia-estação (maio e junho), sua produtividade varia de 40 a 60 toneladas por hectare (SOMBRA *et al.*, 2018a; SOMBRA *et al.*, 2018b).

5.2 Propagação

Os plantios da laranjeira ‘de Russas’ ainda são realizados com mudas não enxertadas (plantas de pé-franco), sem poda de formação que provocam atraso no desenvolvimento, expandem o porte da planta e a torna mais vulnerável a doenças, como maior exemplo, a podridão ou gomose (PASSOS *et al.*, 2020; SOMBRA *et al.*, 2016).

Embora as regiões do Vale do Jaguaribe e do Litoral Leste do Ceará detenham condições climáticas favoráveis e recursos hídricos disponíveis, o cinturão de laranjais do estado está centralizado na laranja ‘de Russas’, que é suscetível à gomose de *Phytophthora* (Figura 8), uma das principais doenças da citricultura brasileira (SOMBRA *et al.*, 2019).

Figura 8 – Laranjeira ‘de Russas’ com gomose de *Phytophthora*



Fonte: Passos *et al.* (2020).

Para colaborar com a valorização da citricultura cearense, a Embrapa Mandioca e Fruticultura de Cruz das Almas (BA) desenvolveu o Projeto Revitalização da Citricultura no Vale do Jaguaribe, com o apoio do Banco do Nordeste e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte, introduzindo variedades adaptadas à região, incluindo a laranja ‘de Russas’, e avaliando diferentes porta-enxertos sob manejos distintos (PASSOS *et al.*, 2020).

Dentre as formas de propagação vegetativas (isenta de sementes), a enxertia é a mais utilizada, combina um enxerto e um porta-enxerto, unindo as duas partes para formar uma nova planta com características comuns. A enxertia já é conhecida, desde o século V, mas, apenas com o surgimento da gomose na ilha dos Açores, em 1842, houve mudança da citricultura de pés-francos para a enxertia (BUZAGLO, 2021).

O objetivo da enxertia é conquistar cultivares mais produtivas, frutas com poucas sementes e maior teor de suco, coloração atraente, equilíbrio entre o teor de açúcar e o de acidez, exercendo influência direta na produtividade e na qualidade dos frutos (CRASQUE *et al.*, 2020). Os primeiros porta-enxertos utilizados na citricultura foram as laranjas doces, que não toleram a seca e são altamente suscetíveis à gomose. A espécie mais utilizada como porta-enxerto na citricultura brasileira, desde 1960, é o limoeiro ‘Cravo’ (*Citrus limonia* Osbeck) (Figura 9), diante da sua tolerância à seca e à doença tristeza dos citros (COSTA *et al.*, 2021).

Figura 9 – Limão cravo



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 Produção orgânica e agricultura familiar

Entre os anos 1925 e 1930, na Índia, a agricultura orgânica foi idealizada por Albert Howard, originando-se como um meio alternativo de produção. Era o oposto à produção convencional que crescia celeremente pelo mundo, sobretudo nos Estados Unidos e na Europa, destacando a grande relevância da matéria orgânica no sistema produtivo. Seu aspecto primordial é o não uso de agrotóxicos, adubos químicos ou substâncias sintéticas que prejudiquem o meio ambiente. Considera-se produção orgânica, a utilização, de forma racional, do solo, da água, do ar e dos demais recursos naturais (SOUSA; CAJÚ; OLIVEIRA, 2016).

A produção de alimentos orgânicos e sua busca pelos consumidores têm apresentado rápido crescimento nos últimos anos, em especial, no Brasil. Esse aumento está associado, a princípio, à rejeição ao modelo convencional, o qual, cada vez mais, utiliza fertilizantes e agrotóxicos, que afetam diretamente a saúde do consumidor; à constante procura de novas formas de consumir esses alimentos; e, por último, ao avanço da pesquisa científica por ferramentas e recursos inovadores para utilização na produtividade orgânica (LOURENÇO; SCHNEIDER; GAZOLLA, 2017; MAAS *et al.*, 2018).

A despeito do consumidor expressar receio em adquirir um produto por falta de comprovação de que é proveniente de cultivo orgânico, vários países adotaram sistemas de certificação orgânica. Instituições acreditadas pelos órgãos reguladores, avaliam se o produto é de fato orgânico, concedendo certificados de conformidade e autorização para o uso de selos, contribuindo com a identificação dos produtos regulamentados (MARTINELLI, 2019).

Entre as principais empresas de certificação brasileiras, encontram-se: AAO (Associação de Agricultura Orgânica), ABIO (Associação de Agricultores Biológicos do Rio de Janeiro), Fundação Mokiti Okada, Coolméia, Ecocert, TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná), IMO Control do Brasil e IBD (Instituto Biodinâmico), esse último é considerado a maior certificadora de produtos orgânicos e sustentáveis da América Latina. Para avaliação da conformidade, essas certificadoras cumprem procedimentos e critérios internacionais, além dos requisitos técnicos estabelecidos pela legislação brasileira (MORAES; OLIVEIRA, 2017).

Em 1995, o IBD foi acreditado junto à Federação Internacional dos Movimentos de Agricultura Orgânica (*International Federation of Organic Agriculture Movements – IFOAM*). Em 1999, adquiriu acreditação junto ao Serviço Internacional de Acreditação Orgânica e ao mercado europeu; em 2002, foi acreditada ao mercado americano, e, em 2010, recebeu acreditação do MAPA (IBD, 2021).

No Brasil, em 2003, a Lei 10.831, estabeleceu o que é um sistema de produção orgânica e definiu suas finalidades (BRASIL, 2003b). Em 2007, a produção e comercialização de produtos orgânicos foi regulamentada pelo Decreto nº 6.323 (BRASIL, 2007). Em 2014, a Instrução Normativa nº 18 estabeleceu o selo único do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica, o SisOrg (BRASIL, 2014). Existem ainda os selos norte-americano, europeu, japonês, suíço, chinês, canadense, entre outros, variando conforme as normas de certificação de origem do produto (Figura 10).

Figura 10 – Selos de garantia da qualidade do produto orgânico



Fonte: Adaptado de IBD (2021).

Além dos selos citados, existe o Fair for Life, programa de certificação que concilia orgânicos e a certificação de comércio justo. Criado em 2006 pela Bio-Fundação Suíça em cooperação com o Grupo IMO e entregue ao grupo Ecocert em 2014, é também responsável por toda documentação da cadeia de abastecimento (KEMPER; PARTZSCH, 2019).

Atualmente, no Brasil, existem três formas de obter a certificação de garantia de qualidade de um produto orgânico: 1. contratação de Auditoria; 2. ligação a um Sistema Participativo de Garantia, 3. formação de uma Organização de Controle Social. O selo deve constar nos produtos certificados segundo instruções do manual de aplicação (BRASIL, 2021).

Segundo o anuário estatístico *The World of Organic Agriculture*, divulgado pelo Instituto de Pesquisa em Agricultura Orgânica (*Research Institute of Organic Agriculture – FiBL*) e pelo IFOAM, em 2019, 3,1 milhões de produtores orgânicos foram registrados em todo o mundo, e o mercado mundial de alimentos orgânicos alcançou 106 bilhões de euros, na liderança, os Estados Unidos, seguido da Alemanha e da França (FiBL; IFOAM, 2021).

De acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), entre os anos 2010 e 2018, houve um aumento médio anual de 19% de unidades de produção orgânica, e de quase 17%, no número de produtores orgânicos registrados no MAPA. A maioria destas unidades está concentrada na Região Nordeste (com destaque para a divisa entre Bahia, Pernambuco, Piauí e Ceará), na Região Sul e em parte dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo (IPEA, 2020).

Dados do Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos (CNPO) do Ministério da Agricultura (MAPA) demonstram que o Brasil possui, até o dia 10 de fevereiro 2022, mais de 25.000 produtores orgânicos cadastrados, respondendo de forma significativa aos 19.978 cadastros no ano de 2019. O Ceará, especificamente, possui 1.062 produtores orgânicos cadastrados, representando um aumento superior à 58% em relação a 2019, que possuía apenas 616 registros (BRASIL, 2022).

Os índices supracitados podem ser justificados pela crescente busca dos consumidores por alimentos orgânicos, servindo de incentivo para os agricultores familiares, que começaram a demonstrar interesse pela migração da produção convencional para a orgânica, e os que já haviam aderido ao novo sistema foram impulsionados a aumentar sua produtividade, elevando a lucratividade, melhorando a qualidade na oferta dos seus produtos, com caráter sustentável e posicionando-se, de forma mais expressiva, no mercado orgânico. Embora seja conhecida a importância da agricultura familiar para o desenvolvimento agrícola, em especial na área rural, ainda existem obstáculos e desafios associados a este modelo (DUARTE *et al.*, 2020).

Alguns exemplos dessas divergências são necessários destacar, como: entraves para aumentar a produção alimentícia, alto índice de desmatamento das áreas agricultáveis, insuficiência e ineficiência da reforma agrária, divergências tecnológicas, instabilidade na assistência técnica e extensão rural, financiamentos agrícolas escassos (PAULA; KAMIMURA; SILVA, 2014; PINHO *et al.*, 2015).

No Ceará, por exemplo, o cultivo da laranja ‘de Russas’ desenvolve-se basicamente em pequenas propriedades, com integração da agricultura e pecuária, comandadas pela agricultura familiar (SOMBRA *et al.*, 2016). Um estudo realizado demonstra que, embora a citricultura do Ceará seja um caminho viável para a estabilidade socioeconômica desses agricultores, estes não têm alcance à linha de crédito rural, possuindo renda mensal baixa, de até três salários mínimos por mês (SOMBRA *et al.*, 2018a).

Em vista disso, faz-se necessária a disseminação dessas informações aos agricultores familiares, para que percebam a importância da atividade agrícola que desenvolvem para a sociedade, bem como, para o meio ambiente (SOUSA; MELO; SOUSA, 2017).

5.4 Indicação Geográfica

O cultivo da laranja ‘de Russas’ apresenta como característica histórica a propagação por sementes que foram selecionadas de forma empírica em pequenas e médias propriedades da agricultura familiar na região do município de Russas, o que ocasionou assim sua denominação (PASSOS *et al.*, 2020).

A Portaria nº 527 do MAPA (BRASIL, 1998) instituiu o Registro Nacional de Cultivares (RNC), objetivando a organização, a sistematização e o controle da produção e da comercialização de sementes e mudas. O RNC é regido pela Lei nº 10.711 (BRASIL, 2003a) e regulamentado pelo Decreto nº 10.586 (BRASIL, 2020). Os oito clones (BRS ‘Russas 01’ a ‘08’) do cultivo da laranja ‘de Russas’ foram registrados pela Embrapa, o clone BRS ‘Russas 03’ sendo registrado com data de 2011; e os demais, em 2013 (SRNC, CGSM, DSV, DAS, MAPA, 2021).

A Lei nº 9.456 (BRASIL, 1997b) instituiu a Proteção de Cultivares, que é regulamentada pelo Decreto nº 2.366, de 5 de novembro de 1997 (BRASIL, 1997a), no âmbito do MAPA, responsável pelos registros através do Serviço Nacional de Proteção de Cultivares (SNPC). A variedade laranja ‘de Russas’ ainda não possui registro no SNPC.

Conforme estabelecido pela Lei de Propriedade Industrial nº 9.279, as indicações geográficas (IG) são divididas em duas modalidades: indicação de procedência (IP) e denominação de origem (DO). A indicação de procedência consiste no nome geográfico que se tornou conhecido como centro de extração, produção ou fabricação de determinado produto ou prestação de determinado serviço; e a denominação de origem consiste no nome geográfico que designe produto ou serviço cujas qualidades ou características se devam exclusiva ou essencialmente ao meio geográfico, incluídos fatores naturais e humanos (BRASIL, 1996).

As indicações geográficas são conhecidas como ferramentas coletivas de valorização de produtos tradicionais vinculados a determinados territórios. São registradas pelo Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), esboçam uma imagem associada à qualidade, à reputação e à identidade do produto ou do serviço. Assim, o registro pode conferir maior competitividade nos mercados nacional e internacional, melhorando a comercialização dos produtos ou a oferta dos serviços, ajuda a evitar o uso indevido por produtores instalados fora da região geográfica demarcada, possibilitando uma organização produtiva e a promoção turística e cultural da região (GIESBRECHT; ALMEIDA DE MINAS, 2016).

Dados do INPI revelam que, até o momento, ainda não foi concedida nenhuma indicação geográfica para laranja no Brasil, apenas um pedido existente de denominação de origem para as laranjas da espécie *Citrus sinensis*, apresentadas em frutos de mesa e suco de laranja da Região de Tanguá (RJ), requerido pela Associação dos Citricultores e Produtores Rurais de Tanguá e depositado em 11 de novembro de 2020 (INPI, 2022).

Dada sua produção característica, outro fato que pode ser considerado em relação ao cultivo da laranja ‘de Russas’ seria o estabelecimento de uma proteção legal vinculando essa origem com uma indicação de procedência ou denominação de origem, por ser encontrada unicamente nesta região, no interior do estado cearense. Essa variedade já possui características próprias de qualidade que atraem a preferência do consumidor, estando vinculadas essencialmente a sua origem geográfica, sendo, portanto, susceptível de proteção legal contra uso de terceiros, em termos de propriedade industrial (SOMBRA *et al.*, 2019).

A indicação geográfica possibilita vantagens aos produtores, à região e aos consumidores. Os benefícios conhecidos são: agregação de valor ao produto registrado; valorização das propriedades; incorporação de inovação e tecnologias; aumento da confiança e autoestima dos produtores e da população local; apoio do setor público e privado; apoio das Universidades e Instituições de pesquisa; geração de novos empregos; desenvolvimento da região e abertura de novos mercados (MAUÉS, 2020; SANTOS *et al.*, 2017).

6 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

6.1 Definição e origem

A cromatografia, derivada das palavras gregas *χρῶμα*: *chroma*, que significa cor, e *γραφειν*: *grafein*, que significa escrita, é um método de análise físico-químico, amplamente utilizado na separação de constituintes químicos, identificando-os (análise qualitativa) e quantificando-os (análise quantitativa) (COLLINS, 2009; PERES, 2002).

A cromatografia conceitua-se como um processo físico de separação, em que os componentes se dispõem entre a fase estacionária e a fase móvel. A fase móvel é o critério que classifica a cromatografia, podendo ser um líquido, um gás ou vapor pressurizado. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido, estruturado em base sólida, e a fase móvel deve carregar, em sua passagem, os constituintes da amostra (HARRIS, 2012).

Não é recente o conhecimento das técnicas de separação cromatográficas, todavia, Mikhail Semenovich Tswett, botânico russo, foi o primeiro a utilizar o termo, em 1906, através de dois trabalhos publicados, apresentando uma descrição do seu método e os resultados obtidos com extratos contendo clorofila (TSWETT, 1906a, 1906b).

A partir da década de 30, os achados de Tswett ficaram em evidência, e novos estudos sobre separação de pigmentos foram surgindo, utilizando a cromatografia em papel, e em camada delgada. Nos anos 40, a cromatografia de troca iônica e a cromatografia de partição e coluna foram criadas (MARTIN; SYNGE, 1941).

Dez anos depois, a adsorção de gases e a cromatografia de partição gás-líquido progrediram. Na década de 60, foi planejada a cromatografia de fluido supercrítico, sendo utilizada alguns anos depois. Nos anos 70, existia a cromatografia líquida e a gasosa, consideradas bem distintas, enquanto que, nos anos 80, concebeu-se a cromatografia gasosa de alta resolução e a cromatografia líquida de alta eficiência, e, na década de 90, ocorreu a introdução de sistemas de miniaturização a essas técnicas (MÜHLEN; LANÇAS, 2004).

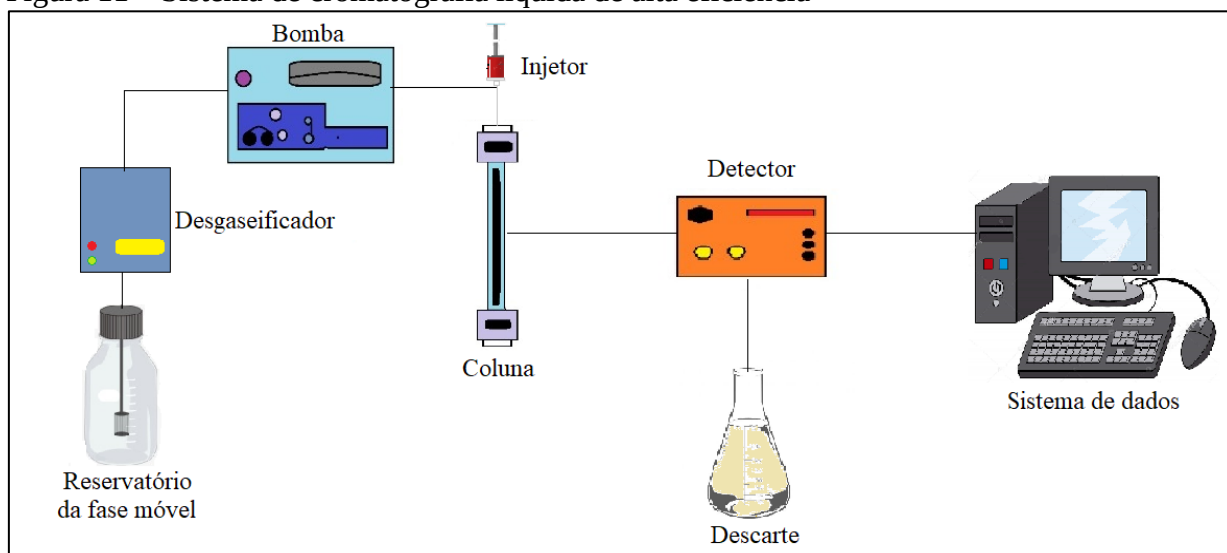
A partir da década de 60, a cromatografia desenvolveu-se aceleradamente nas áreas química, biológica, médica e farmacêutica, e foi aplicada também em estudos ambientais. Desde então, os avanços tecnológicos contribuíram com a melhoria e o desenvolvimento das técnicas cromatográficas, proporcionando maior eficiência na separação de moléculas com alta similaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

6.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) do inglês *high performance liquid chromatography* (HPLC) vem sendo amplamente usada na área alimentícia, diante da sua capacidade de analisar uma gama de constituintes, como vitaminas, ácidos orgânicos, proteínas, açúcares, hidratos de carbono, aditivos, entre outros (LANÇAS, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2021).

O sistema de cromatografia líquida de alta eficiência é composto por um reservatório da fase móvel, sistema de desgaseificação (prevenção de bolhas de ar), sistema de bombeamento, sistema de injeção da amostra (manual ou automática), coluna (fase estacionária), sistema de detecção e sistema de controle, de processamento e de registro dos dados (Figura 11) (LÓPEZ, 2015).

Figura 11 – Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência



Fonte: Elaborada pela autora.

A expressiva utilização da cromatografia líquida de alta eficiência em análises de ácidos orgânicos é consequência de sua simplicidade, rapidez e estabilidade analítica (BAIERLE *et al.*, 2012; SANTOS; SANTOS; AZEVEDO, 2014). Outras técnicas já foram empregadas, como espectrofotometria molecular, eletroforese capilar e cromatografia gasosa, contudo a CLAE necessita de menores especificidades na etapa de preparo da amostra, e opera com inúmeras fases estacionárias e com vários detectores, proporcionando obter resultados com mais agilidade e precisão (NAVARRO; GIRALDO, 2018).

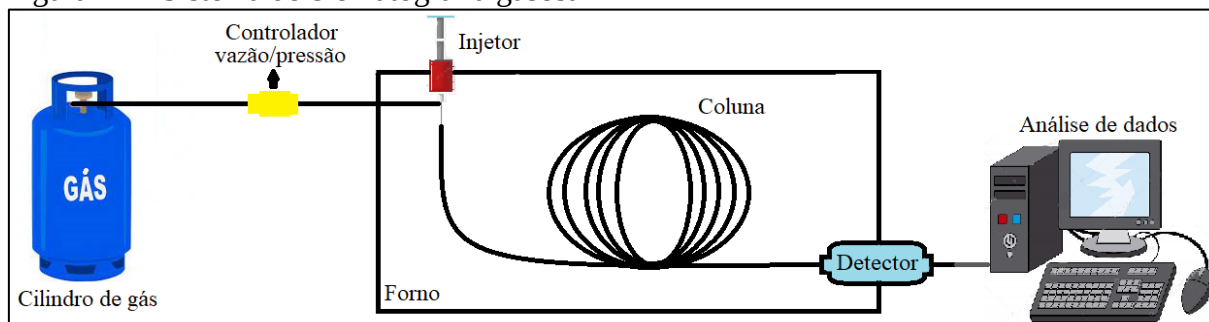
Inúmeros detectores têm sido projetados com base em diferentes conceitos de detecção, com objetivo de ampliar a detecção dos analitos presentes em uma amostra, após a separação cromatográfica (PRATHAP *et al.*, 2013). Apesar disso, para a determinação de ácidos orgânicos, os mais utilizados são: detector ultravioleta (UV), detector de arranjo de diodos (DAD) e espectrometria de massas (EM) (NARDINI, 2019; NAVARRO-PASCUAL-AHUIR *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2018).

6.3 Cromatografia gasosa

Atualmente, a cromatografia gasosa (CG) do inglês *gas chromatography* (GC) é uma das técnicas mais utilizadas para substâncias voláteis, vem sendo aplicada na separação e quantificação de inúmeros produtos, bem como na detecção de compostos, especialmente quando acoplada a um espectrômetro de massa (CG-EM) ou a outro detector qualitativo, aumentando seu desempenho (ŠPÁNIK; MACHYŇÁKOVÁ, 2018).

Os principais componentes de um cromatógrafo gasoso são cilindro de gás, controlador de vazão/pressão, injeção da amostra (manual ou automática), forno, coluna (fase estacionária), sistema de detecção e o sistema de controle, processamento e registro dos dados (Figura 12) (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008).

Figura 12 – Sistema de cromatografia gasosa



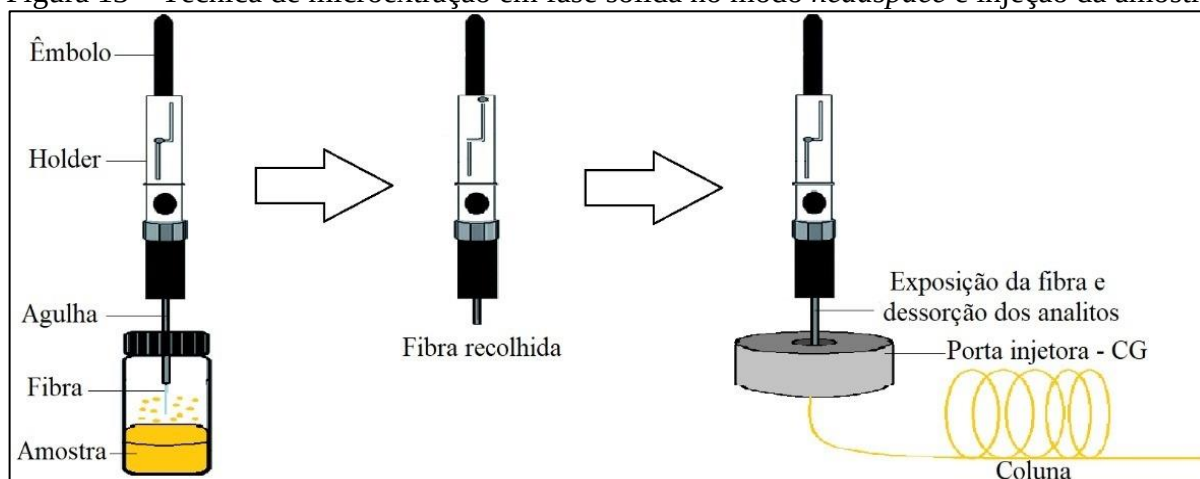
Fonte: Elaborada pela autora.

Aliada ao progresso no desenvolvimento de colunas capilares, a CG vem despertando maior interesse, visto que a eficiência de separação foi melhorada, possibilitando ainda a criação de novas fases estacionárias, mais sensíveis e termorresistentes. Está fundamentada, especialmente, na volatilização da amostra após injeção no sistema, em seguida, há a separação dos constituintes do analito, com base na distribuição e na interação da fase móvel (gás) com a fase estacionária, ocasionando a identificação de cada composto (FERNANDES, 2013).

Apesar dos avanços associados às técnicas cromatográficas gasosas, a etapa do preparo de amostra demanda em torno de 80% do tempo gasto em uma análise, sendo considerada uma das mais importantes, visto que a obtenção de uma amostra sem interferentes aumenta a sensibilidade e a seletividade do método analítico (TOFFOLI; LANÇAS, 2015). Em vista disso, a técnica de preparo de amostra mais utilizada para análise de compostos voláteis em um produto é a microextração em fase sólida (*solid phase microextraction*) no modo *headspace* (HS-SPME) (ASSUNÇÃO *et al.*, 2020).

A microextração em fase sólida foi desenvolvida em 1990 por Arthur e Pawlitzyn, consiste na extração e pré-concentração dos analitos em microescalas (Figura 13), havendo o equilíbrio entre as fases aquosa da amostra, a fase polimérica da fibra SPME e a fase gasosa do *headspace* do frasco (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990).

Figura 13 – Técnica de microextração em fase sólida no modo *headspace* e injeção da amostra



Fonte: Elaborada pela autora.

A primeira vantagem dessa técnica de extração é seu baixo custo, seguida da simplicidade analítica, da inexistência de solventes e de sua elevada capacidade de adsorver distintas classes de compostos decorrentes dos diferentes tipos de revestimentos das fibras SPME (SILVA *et al.*, 2019).

A combinação da técnica de microextração em fase sólida com a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas tem demonstrado eficiência em capturar os analitos e identificar o maior número possível de compostos voláteis. É amplamente usada na área alimentícia, visto que a espectrometria de massas revela as fórmulas moleculares desses compostos, que conferem aroma e sabor aos alimentos (RONDAN-SANABRIA *et al.*, 2019).

REFERÊNCIAS

- AGUSTÍ, M. **Citricultura**. 2 ed. Madrid: Mundi-Prensa Libros, 2003. 422 p.
- ALBRIGO, L. G.; STELINSKI, L. L.; TIMMER, L. W. History, distribution and uses of citrus fruit. **Citrus**. 2 ed. Wallingford: CABI, 2019. p. 1-12.
<https://doi.org/10.1079/9781845938154.0001>
- AMARO, K. C.; TADINI, C. C. The optimal time-temperature conditions for orange juice microwave-assisted pasteurization. **LWT**, v. 150, p. 111907, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111907>
- ANDRADE, L. P. de. **Extração e biotransformação de flavonoides a partir de resíduo de indústria cítrica**. 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.
<https://doi.org/10.1021/ac00218a019>
- ASSUNÇÃO, D. A. da; PINTO, B. G.; LEAL, A. C. D.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. F.; RAMOS, S. A.; SILVA, M. R.; CAPOBIANGO, M. Caracterização dos compostos voláteis do kiwi empregando-se HS-SPME/CG-MS. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e55491110054-e55491110054, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i11.10054>
- BAIERLE, M.; BAIROS, A. de; MOREIRA, A. P.; BULCÃO, R.; ROEHRS, M.; FREITAS, F. de; DURGANTE, J.; BRUCKER, N.; CHARÃO, M.; GARCIA, S. C. Quantificação sérica de vitamina C por CLAE-UV e estudo de estabilidade. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 403-407, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000200030>
- BASTOS, D. C.; FERREIRA, E. A.; PASSOS, O. S.; SÁ, J. F. de; ATAÍDE, E. M.; CALGARO, M. Cultivares copa e porta-enxertos para a citricultura brasileira. **Informe Agropecuário**, v. 35, n. 281, p. 36-45, 2014.
- BEZERRA, R. V.; OLIVEIRA, H. M. B. F. de; LIMA, C. M. B. L.; DINIZ, M. de F. F. M.; PÊSSOA, H. de L. F.; OLIVEIRA FILHO, A. A. de. Atividade antimicrobiana dos monoterpenos (R)-(+)-citronelal, (S)-(-)-citronelal e 7-hidroxycitronelal contra cepa de *Bacillus Subtilis*. **Revista Uningá**, v. 56, n. 2, p. 62-69, 2019.
- BRASIL. Atos do Poder Executivo. Decreto nº 2.366, de 05 de novembro de 1997. Regulamenta a Lei nº 10.711, de 5 de agosto de 2003, que dispõe sobre o Sistema Nacional de Sementes e Mudas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 06 de novembro de 1997a. Edição 109. Seção 1, p. 25333.
- BRASIL. Atos do Poder Executivo. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 de dezembro de 2007. Edição 249. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Atos do Poder Executivo. Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 05 de junho de 2009. Edição 121. Seção 1, p. 20.

BRASIL. Atos do Poder Executivo. Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 de maio de 1996. Edição 108. Seção 1, p. 8353.

BRASIL. Atos do Poder Executivo. Lei nº 10.711, de 05 de agosto de 2003. Dispõe sobre o Sistema Nacional de Sementes e Mudanças e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 06 de agosto de 2003a. Edição 115. Seção 1, p. 1.

BRASIL. Atos do Poder Legislativo. Decreto nº 10.586, de 18 de dezembro de 2020. Regulamenta a Lei nº 9.456, de 25 de abril de 1997, que institui a Proteção de Cultivares, dispõe sobre o Serviço Nacional de Proteção de Cultivares - SNPC, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 de dezembro de 2020. Edição 243. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Atos do Poder Legislativo. Lei nº 9.456, de 25 de abril de 1997. Institui a Lei de Proteção de Cultivares e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 de abril de 1997b. Edição 109. Seção 1, p. 8241.

BRASIL. Atos do Poder Legislativo. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de dezembro de 2003b. Edição 250. Seção 1, p. 8.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 18, de 20 de junho de 2014. Institui o selo único oficial do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica e estabelece os requisitos para a sua utilização. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de junho de 2014. Edição 117. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Orgânicos**: Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/organicos/cadastro-nacional-produtores-organicos>. Acesso em: 20 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 527, de 30 de dezembro de 1997. Institui o Registro Nacional de Cultivares - RNC, e procedimentos de inscrição. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 de janeiro de 1998. Seção 1, p. 100.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regularização da Produção Orgânica**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/organicos/regularizacao-da-producao-organica>. Acesso em: 20 set. 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 37, de 01 de outubro de 2018. Estabelece os parâmetros analíticos de suco e de polpa de frutas e a listagem das frutas e demais quesitos

complementares aos padrões de identidade e qualidade já fixados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 de outubro de 2018. Edição 194. Seção 1, p. 23.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteínas, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005. Edição 184. Seção 1, p. 372.

BREALEY, O. **Aroma e compostos voláteis da laranja**. 1972. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1972.

BUSCEMI, S.; ROSAFIO, G.; ARCOLEO, G.; MATTINA, A.; CANINO, B.; MONTANA, M.; VERGA, S.; RINI, G. Effects of red orange juice intake on endothelial function and inflammatory markers in adult subjects with increased cardiovascular risk. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 95, n. 5, p. 1089-1095, 2012. <https://doi.org/10.3945/ajcn.111.031088>

BUZAGLO, G. B. **Combinações copa – porta-enxerto alternativas para produção de laranja doce na região metropolitana de Manaus-AM**. 2021. 40 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia Tropical) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.

CANUTO, K. M.; GARRUTI, D. dos S.; MAGALHÃES, H. C. R. Microextração em fase sólida: métodos analíticos práticos para extração de compostos voláteis de frutas. **Embrapa Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2011.

CARDOSO, J. A. da C.; ROSSALES, R. R.; LIMONS, B.; REIS, S. F.; SCHUMACHER, B. de O.; HELBIG, E. Teor e estabilidade de vitamina C em sucos *in natura* e industrializados. **O Mundo da Saúde**, v. 39, n. 4, p. 460-469, 2015. <https://doi.org/10.15343/0104-7809.20153904460469>

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 2005. 735 p.

CITRUSBR. Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos. **A Fruta – Laranja e Suco**. 2020. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/?ins=20#>. Acesso em: 06 ago. 2021.

CITRUSBR. Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos. **Estatísticas – Produção de suco**. 2022. Disponível em: <https://citrusbr.com/estatisticas/producao-de-suco/>. Acesso em: 10 jan. 2022.

COELHO, B. E. S.; DUARTE, V. M.; SILVA, L. F. M.; SOUSA, K. S. M.; FIGUEIREDO NETO, A. Atributos físico-químicos de frutos de laranja ‘Pêra’ produzidos sob sistemas de cultivo orgânico e convencional. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 5, n. 1, p. 128-137, 2019.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 452p.

COLLINS, C. H. Michael Tswett e o “nascimento” da Cromatografia. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 1, p. 07-20, 2009.

COSTA, D. P.; STUCHI, E. S.; GIRARDI, E. A.; MOREIRA, A. S.; GESTEIRA, A. da S.; COELHO FILHO, M. A.; LEDO, C. A. da S.; SILVA, A. L. V. da; LEÃO, H. C. de; PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S. Less is more: A hard way to get potential dwarfing hybrid rootstocks for Valencia sweet orange. **Agriculture**, v. 11, n. 4, p. 354-374, 2021. <https://doi.org/10.3390/agriculture11040354>

COSTA, J. de O. **Determinação do teor de vitamina C em polpas de frutas congeladas por Iodimetria: uma opção para o controle de qualidade?** 2016. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Vitória de Santo Antão, 2016.

CRASQUE, J.; CERRI NETO, B.; SOUZA, G. A. R. de; COSTA, R. J.; ARANTES, L. de O.; ARANTES, S. D.; ALVES, F. de L. Características físico-químicas de frutos de laranja em diferentes porta-enxertos. **International Journal of Development Research**, v. 10, n. 08, p. 39534-39539, 2020. <https://doi.org/10.37118/ijdr.19640.08.2020>

CUNHA, K. D.; SILVA, P. R. D.; COSTA, A. L. F.; FONSECA, S. da; TEODORO, A. J.; KOBLITZ, M. G. B. Estabilidade de ácido ascórbico em sucos de frutas frescos sob diferentes formas de armazenamento. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 2, p. 139-145, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/bjft.2014.016>

CUNHA SOBRINHO, A. P.; MAGALHÃES, A. F. J.; SOUZA, A. S.; PASSOS, O. S.; SOARES FILHOS, W. S. **A Cultura dos Citros**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2013. v. 1. 399 p.

DALLAGO, R. M.; PASCUETTI TRES, B.; DENTI, A. F.; ORO, C. E. D.; DORNELLES VENQUIARUTO, L. Avaliação de sucos de laranja artesanais produzidos na Microrregião de Erechim. **Revista Perspectiva**, v. 44, n. 167, p. 15-24, 2020. <https://doi.org/10.31512/persp.v.44.n.167.2020.37.p.15-24>

DAVIES, F. S.; ALBRIGO, D. History, distribution and uses of citrus fruit. In: DONADIO, L.C. (Ed.) **Citrus**. Wallingford: Cab International, 1994. p.1-11.

DORNELLES, C. **Introdução à citricultura**. Porto Alegre: Mercado Aberto, 1988. 96 p.

DUARTE, L. C.; WEBER, C.; AMORIM, G. dos S.; SPANEVELLO, R. M.; LAGO, A. Mercados para a agricultura familiar. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 44370-44384, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n7-161>

FABRICIO, D. S. **Determinação de vitamina c em suco de frutas in natura e industrializados por cromatografia líquida e titulação iodométrica**. 2018. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

FAN, G.; LU, W.; YAO, X.; ZHANG, Y.; WANG, K.; PAN, S. Effect of fermentation on free and bound volatile compounds of orange juice. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 24, n. 5, p. 219-225, 2009. <https://doi.org/10.1002/ffj.1931>

FAO. Food and Agriculture of the United Nations. **Statistical Databases**. 2021. Disponível em: http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/commodities_by_country. Acesso em: 10 jan. 2022.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160068>

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e práticas**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2019. 944 p.

FERNANDES, L. M. L. **Determinação de Tetrahidrocanabinol e principais metabolitos em amostras de plasma com recurso à microextração em seringa empacotada e análise por cromatografia gasosa acoplada a um detetor de espectrometria de massa em tandem**. 2013. 133 f. Relatório de Estágio (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2013.

FiBL. Research Institute of Organic Agriculture. IFOAM. Organics International. **The World of Organic Agriculture**. Statistics & Emerging Trends 2021. Disponível em: <https://www.fibl.org/fileadmin/documents/shop/1150-organic-world-2021.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2021.

FIGUEIREDO, I. B.; TOCCHINI, R. P.; BORDONI, L. C. A. G. Observações sobre os componentes voláteis e alterações organolépticas em sucos concentrados de laranja pera. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 16, n. 2, p. 191-207, 1979.

FONSECA, N. C.; PETEAN, P. G. da C. Determinação dos parâmetros cinéticos de degradação da vitamina c em suco de laranja. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 5, n. 3, p. 46-59, 2018.

FRANKE, A. A.; COONEY, R. V.; HENNING, S. M.; CUSTER, L. J. Bioavailability and antioxidant effects of orange juice components in humans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5170-5178, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf050054y>

GARCÍA, Y. M.; RUFINI, J.; CAMPOS, M. P.; GUEDES, M. N.; AUGUSTI, R.; MELO, J. O. SPME fiber evaluation for volatile organic compounds extraction from acerola. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 247-255, 2019. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180173>

GIESBRECHT, H. O.; ALMEIDA DE MINAS, R. B. **Indicações geográficas brasileiras**. 5 ed. Brasília: Sebrae, INPI, 2016. 327 p.

GONÇALVES, D.; LIMA, C.; FERREIRA, P.; COSTA, P.; COSTA, A.; FIGUEIREDO, W.; CESAR, T. Orange juice as dietary source of antioxidants for patients with hepatitis C under

antiviral therapy. **Food & Nutrition Research**, v. 61, n. 1, p. 1296675, 2017.
<https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1296675>

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 920 p.

HASSE, G. **A laranja no Brasil 1500-1987**: a história da agroindústria citrícola Brasileira, dos quintais coloniais às fábricas exportadoras de suco do século XX. São Paulo: Duprat & Iobe, 1987. 296 p.

IBD. Instituto Biodinâmico. **Certificações**. Disponível em:
<https://www.ibd.com.br/certificacoes/>. Acesso em: 29 set. 2021.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal – PAM**. Rio de Janeiro: IBGE, v. 47, p. 1-8, 2020.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Pedidos de Indicação Geográfica no Brasil**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/indicacoes-geograficas/pedidos-de-indicacao-geografica-no-brasil>. Acesso em: 24 fev. 2022.

IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Produção e consumo de produtos orgânicos no mundo e no Brasil**. Texto para discussão. Brasília: Ipea, n. 2538, 2020.

JOHNSON, E. J.; RUSSELL, R. M. Beta-carotene. In: COATES, P.; BLACKMAN, M.; CRAGG, G. M.; LEVINE, M. A.; MOSS, J.; WHITE, J. D. (Orgs.) **Encyclopedia of Dietary Supplements**. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 81-87.

KEMPER, L.; PARTZSCH, L. Saving water while doing business: Corporate agenda-setting and water sustainability. **Water**, v. 11, n. 297, p. 1-30, 2019.
<https://doi.org/10.3390/w11020297>

KIST, B. B.; CARVALHO, C. de; BELING, R. R. **Anuário brasileiro de Horti&Fruti 2021**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2021. 104 p.

KOLLER, O. C. **Citricultura**: laranja, limão e tangerina. Porto Alegre: Editora Rigel, 1994. 446 p.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE**. 2 ed. Campinas: Átomo, 2016. 354 p.

LEMO, L. M. C.; SIQUEIRA, D. L.; SALOMÃO, L. C. C.; CECON, P. R.; LEMOS, J. P. Características físico-químicas da laranja-Pera em função da posição na copa. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 4, p. 1091-1097, 2012.

LÓPEZ, E. P. Propuesta de diseño e innovación de un producto, basado en el rediseño de un HPLC. **Pensamiento Actual**, v. 15, n. 25, p. 99-111, 2015.

LOURENÇO, A. V.; SCHNEIDER, S.; GAZOLLA, M. A agricultura orgânica no Brasil: um perfil a partir do censo agropecuário 2006. **Extensão Rural**, v. 24, n. 1, p. 42-61, 2017.

- MAAS, L.; MALVESTITI, R.; VERGARA, L. G. L.; GONTIJO, L. A. Agricultura orgânica: uma tendência saudável para o produtor. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 35, n. 1, p. 75-92, 2018. <http://dx.doi.org/10.35977/0104-1096.cct2018.v35.26313>
- MARIANO, A. P. X.; RAMOS, A. L. C. C.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. H. de; GARCÍA, Y. M.; PAULA, A. C. C. F. F. de; SILVA, M. R.; AUGUSTI, R.; ARAÚJO, R. L. B. de; MELO, J. O. F. Optimization of Extraction Conditions and Characterization of Volatile Organic Compounds of *Eugenia klotzschiana* O. Berg Fruit Pulp. **Molecules**, v. 27, n. 3, p. 935, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27030935>
- MARQUES, S. **Influência de diferentes porta-enxertos na composição química dos óleos essenciais e do suco de tangerina Fremont IAC 543**. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- MARQUES, S. **Otimização das condições de extração por micro-extração em fase sólida (SPME) de compostos voláteis de suco de tangerina**. 2016. 29 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- MARTIN, A. J. P.; SYNGE, R. L. M. A new form of chromatogram employing two liquid phases: a theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. **Biochemical Journal**, v. 35, n. 12, p. 1358-1368, 1941. <https://doi.org/10.1042/bj0351358>
- MARTINELLI, J. T. **Sistema de processamento orgânico em indústrias produtoras de alimentos: um estudo de caso**. 2019. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- MAUÉS, A. A. **Ostra de Florianópolis: vantagens e desafios para obtenção de uma Indicação Geográfica**. 2020. 89 f. Dissertação (Mestrado em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para a Inovação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- MENDONÇA, J. K. A.; FONTANA, T. C. Variação da concentração de vitamina C em sucos de laranja armazenados com diferentes condições de luminosidade e temperatura. **Revista Thema**, v. 19, n. 1, p. 95-106, 2021. <http://dx.doi.org/10.15536/thema.V19.2021.95-106.1459>
- MILES, E. A.; CALDER, P. C. Effects of citrus fruit juices and their bioactive components on inflammation and immunity: A narrative review. **Frontiers in Immunology**, v. 12, n. 2558, p. 1-18, 2021. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.712608>
- MIRHOSSEINI, H.; SALMAH, Y.; NAZIMAH, S. A. H.; TAN, C. P. Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile organic compounds in orange beverage emulsion. **Food Chemistry**, v. 105, n. 4, p. 1659-1670, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.039>
- MORAES, M. D. de; OLIVEIRA, N. A. M. de. Produção orgânica e agricultura familiar: obstáculos e oportunidades. **Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 3, n. 1, p. 19-37, 2017. <http://dx.doi.org/10.18616/rdsd.v3i1.3372>

MOREIRA, C. S.; MOREIRA, S. História da citricultura no Brasil. In: RODRIGUEZ, O.; VIEGAS, F. C. P.; POMPEU JÚNIOR, J. (Orgs.). **Citricultura Brasileira**. 2 ed. Campinas: Fundação Cargill, 1991. v. 1, p. 1-21.

MÜHLEN, C. V.; LANÇAS, F. M. Cromatografia unificada. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 747-753, 2004.

NARDINI, G. S. **Desenvolvimento de método para determinação de ácidos orgânicos alifáticos em amostras de alimentos empregando HILIC-MS/MS**. 2019. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. da. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 333 p.

NAVARRO-PASCUAL-AHUIR, M.; LERMA-GARCÍA, M. J.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M. Analysis of aliphatic organic acids in commercial fruit juices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to differentiation of fruit juices. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 12, p. 3991-4002, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s12161-017-0963-6>

NAVARRO, Y. M. C.; GIRALDO, J. D. R. Evaluación de ácidos orgánicos en refrescos de fruta comerciales por cromatografía líquida de alta eficiencia. **Revista Facultad De Ciencias Básicas**, v. 14, n. 1, p. 18-22, 2018. <http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.xxxx>

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. **O retrato da citricultura brasileira**. Ribeirão Preto: FEA/USP, 2011. 135 p.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **Search NIST**. Disponível em: <https://www.nist.gov/>. Acesso em: 29 nov. 2021.

OLIVEIRA, L. A. E. de; MENELAU, S. Atributos do produto e influências ambientais no comportamento do consumidor de suco de laranja do Distrito Federal. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 19, n. 1, p. 60-74, 2017.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. S.; BARBOSA, C. J.; CUNHA SOBRINHO, A. P. **Clones da laranjeira ‘DE RUSSAS’**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2013. 4 p.

PASSOS, O. S.; SOUZA, J. da S.; ALMEIDA, C. O. de; CARVALHO, J. E. B. de; BASTOS, D. C.; LEDO, C. A. da S. **Revitalização da citricultura do Vale Jaguaribe - CE**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2020. 38 p.

PAULA, M. M. de; KAMIMURA, Q. P.; SILVA, J. L. G. da. Mercados institucionais na agricultura familiar: dificuldades e desafios. **Revista de Política Agrícola**, v. 23, n. 1, p. 33-43, 2014.

PENTEADO, J. C. P.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PINHEIRO, C. L.; TARANTO, O. P.; TOMAZ, E. Study of volatile organic compounds (VOCs) emitted by orange bagasse drying process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 114, n. 2, p. 16-24, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.11.013>

PINHO, G. A. de; PEDROSO, P. S.; SÁ DURLO, R. de; GUEDES, S. N. R. A agricultura orgânica como nicho de atividades para a agricultura familiar no Brasil: dificuldades e possibilidades. **Revista Iniciativa Econômica**, v. 2, n. 1, p. 1-23, 2015.

PRATHAP, B.; DEY, A.; SRINIVASA RAO, G. H.; JOHNSON, P.; ARTHANARISWARAN, P. A review-importance of RP-HPLC in analytical method development. **International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 1, p. 15-23, 2013.

REIS, B. **Incidência de cancro cítrico e produção e qualidade de frutos em laranjeira-de-umbigo ‘Monte Parnaso’ enxertada sobre sete porta-enxertos**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

RODRIGUES, D. P.; MITTERER-DALTOÉ, M. L.; LIMA, V. A. de; BARRETO-RODRIGUES, M.; PEREIRA, E. A. Simultaneous determination of organic acids and sugars in fruit juices by High performance liquid chromatography: characterization and differentiation of commercial juices by principal component analysis. **Ciência Rural**, v. 51, n. 3, p. e20200629, 2021. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20200629>

ROMEO, R.; BRUNO, A. D.; PISCOPO, A.; MEDINA, E.; RAMÍREZ, E.; BRENES, M.; POIANA, M. Effects of phenolic enrichment on vitamin C and antioxidant activity of commercial orange juice. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, n. e2019130, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.13019>

RONDÁN SANABRIA, G. G.; GARCIA, A. J. C.; MONTAÑO, H. S. P.; ARIAS, E. C. S.; NARAIN, N. Compostos voláteis da acerola (*Malpighia emarginata*) obtidos por HS-SPME em dois estágios de maturação. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, n. 1, p. 266-274, 2019. <https://doi.org/10.19084/RCA18065>

ROSA, J. S. da; GODOY, R. L. de O.; OIANO NETO, J.; CAMPOS, R. da S.; MATTA, V. M. da; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S. da; SOUZA, R. S. de. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 837-846, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400025>

SANTOS, A. F.; CAMARGO, M. E.; DIAS, N. W.; ARAUJO, G. F. Imagens de alta resolução espacial e delimitação de área de produção de produtos potenciais para indicação geográfica: o caso da laranja produzida no território sul sergipano. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 13, n. 2, p. 274-298, 2017.

SANTOS, J. S. dos; SANTOS, M. L. P. dos; AZEVEDO, A. dos S. Validação de um método para determinação simultânea de quatro ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência em polpas de frutas congeladas. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 540-544, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140087>

SAQUETI, B. H. F.; ALVES, E. S.; PONHOZI, I. B. S.; CASTILHO, P. A.; CASTRO, M. C.; SOUZA, P. M.; FAVETTA, P. M.; VISENTAINER, J. V.; SANTOS, O. de O. Viabilidade da obtenção de polpa de acerola (*Malpighia* spp) microencapsulada e liofilizada: Uma revisão. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. e30410212536, 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12536>

SCHENKEL, D.; LEMFACK, M. C.; PIECHULLA, B.; SPLIVALLO, R. A meta-analysis approach for assessing the diversity and specificity of belowground root and microbial volatiles. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, n. 707, p. 1-11, 2015. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00707>

SDIRI, S.; CUENCA, J.; NAVARRO, P.; SALVADOR, A.; BERMEJO, A. New triploids late-maturing mandarins as a rich source of antioxidant compounds. **European Food Research and Technology**, v. 246, n. 1, p. 225-237, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03407-9>

SILVA, A. S. **Determinação de macrocomponentes na laranja (*Citrus sinensis*): variedades pera e lima, comercializados no município de São Luís - MA**. 2015. 49 f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.

SILVA, J. C. S.; ORLANDO, E. A.; REBELLATO, A. P.; PALLONE, J. A Optimization and validation of a simple method for mineral potential evaluation in citrus residue. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 6, p. 1899-1908, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0748-3>

SILVA, M. R.; BUENO, G. H.; ARAÚJO, R. L. B.; LACERDA, I. C. A.; FREITAS, L. G.; MORAIS, H. A.; MELO, J. O. F. Evaluation of the influence of extraction conditions on the isolation and identification of volatile compounds from cagaita (*Eugenia dysenterica*) using HS-SPME/GC-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 379-387, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180187>

SOMBRA, K. E. S.; ANDRADE, H. M.; LOUREIRO, F. L. C.; OLIVEIRA, F. E.; BASTOS, D. C.; UCHÔA, C. N. Desenvolvimento de laranjeiras variedade “de Russas” pés francos e clones enxertados no semiárido Cearense. **Nativa**, v. 7, n. 1, p. 6-12, 2019. <http://dx.doi.org/10.31413/nativa.v7i1.6048>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; BASTOS, D. C. Citricultura desenvolvida na agricultura de base familiar do município de Russas, Ceará. **Cultura Agrônômica**, v. 25, n. 3, p. 303-316, 2016.

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N. A citricultura como instrumento de preservação da agricultura familiar no semiárido cearense, Brasil.

Revista de Extensão e Estudos Rurais, v. 7, n. 1, p. 21-40, 2018a.
<http://dx.doi.org/10.18540/rever712018353-372>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; RODRIGUES, A. J. O.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N.; SOUZA, P. A. Identificação e caracterização físico-química de frutos de laranja de Russas no semiárido cearense, Brasil. **Citrus Research & Technology**, v. 39, n. e1035, p. 1-9, 2018b. <https://doi.org/10.4322/crt.39161>

SOUSA, M. J. D. de; CAJÚ, M. A. D.; OLIVEIRA, C. P. A. A importância da produção agrícola orgânica na agricultura familiar. **Id On Line Revista de Psicologia**, v. 10, n. 31, p. 82-100, 2016. <https://doi.org/10.14295/idonline.v10i31.555>

SOUSA, W. D.; MELO, F. K. E. de; SOUSA, E. P. de. Sustentabilidade da agricultura familiar no município de Barro - CE. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 302-327, 2017. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v6e22017302-327>

SOUZA, L. F. da S.; DOMINGOS, L. F.; FARIAS, V. L. da S.; LUZIA, D. M. M. Avaliação físico-química e estabilidade do ácido ascórbico em sucos de frutas comercializados no município de Frutal, Minas Gerais. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 12, n. 4, p. 791-797, 2017. <http://dx.doi.org/10.18378/rvads.v12i4.4184>

ŠPÁNIK, I.; MACHYŇÁKOVÁ, A. Recent applications of gas chromatography with high-resolution mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 1, p. 163-179, 2018. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701016>

SRNC. Sistema de Registro Nacional de Cultivares. CGSM. Coordenação-Geral de Sementes e Mudanças. DSV. Departamento de Sanidade Vegetal e Insumos Agrícolas. DAS. Secretaria de Defesa Agropecuária. MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Registro Nacional de Cultivares – RNC**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/sementes-e-mudas/registro-nacional-de-cultivares-2013-rnc-1>. Acesso em: 04 out. 2021.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4. ed. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011. 161 p.

TOFFOLI, A. L.; LANÇAS, F. M. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (*in-tube* SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 4, p. 297-315, 2015. <https://doi.org/10.4322/sc.2016.011>

TSWETT, M. Adsorptionsanalyse und Chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls. **Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft**, v. 24, n. 321, p. 384-393, 1906a.

TSWETT, M. Physikalisch-chemische studien über das chlorophyll: die adsorptionen. **Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft**, v. 24, n. 321, p. 316-323, 1906b.

UFRGS. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (org.). **Características botânicas**. 2020. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/laranja/caracteristicas-botanicas>. Acesso em: 23 jun. 2021.

USDA. United States Department of Agriculture. **Citrus**: World Markets and Trade. Washington: Foreign Agricultural Service, 2022. 15 p.

WANG, L.; FU, H.; WANG, W.; WANG, Y.; ZHENG, F.; NI, H.; CHEN, F. Analysis of reducing sugars, organic acids and minerals in 15 cultivars of jujube (*Ziziphus jujuba* mill.) fruits in China. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 73, n. 10, p. 10-16, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.07.008>

WANG, L.; XU, H.; YUAN, F.; FAN, R.; GAO, Y. Preparation and physicochemical properties of soluble dietary fiber from orange peel assisted by steam explosion and dilute acid soaking. **Food Chemistry**, v. 185, n. 10, p. 90-98, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.112>

CAPÍTULO 3

SUCO INTEGRAL DA LARANJEIRA ‘DE RUSSAS’: CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE

1 INTRODUÇÃO

A laranja ‘de Russas’ representa, atualmente, um exemplo expressivo de agricultura familiar no interior do Ceará (PASSOS *et al.*, 2020). A citricultura desenvolvida por agricultores familiares do estado distingue-se das demais pela alta diferenciação de cultivares, pela copa e pelo porta-enxerto utilizados, pelas atividades simultâneas ao cultivo de citros numa mesma propriedade e pela baixa incidência de pragas e doenças-chaves (SOMBRA *et al.*, 2016).

O Núcleo de Pesquisa em Citros do Instituto Federal do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte classifica o manejo das propriedades citrícolas localizados nas zonas rurais dos municípios de Limoeiro do Norte, Quixeré e Russas como convencional, orgânico ou agroecológico, com algumas propriedades apresentando maior predisposição para a produção orgânica, necessitando apenas de orientações técnicas, visto que 50% dos pomares não utilizavam agrotóxicos ou fertilizantes (SOMBRA *et al.*, 2018a).

Constata-se que o cultivo orgânico é mais uma maneira de preservar a agricultura familiar no semiárido cearense, reduzindo a fome e a desigualdade social, contribuindo com a expansão da citricultura no estado e com valorização da variedade tradicional de laranja doce, a laranja ‘de Russas’ (SILVA; SILVA, 2016; SOMBRA *et al.*, 2019).

Ademais, visando atender às exigências do mercado consumidor de cítricos e de seus derivados, percebe-se não só a necessidade de estudos que verifiquem as diferenças (estabilidade, composição) dentre os clones da laranja ‘de Russas’ quando submetidos à elaboração de produtos, mas também a difusão das informações para a academia e a indústria, tendo em vista que apenas as suas características físico-químicas foram avaliadas (SOMBRA *et al.*, 2018b).

Face ao exposto, o objetivo desse estudo foi elaborar suco integral dos clones da laranjeira ‘de Russas’ (BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’) com certificação orgânica e analisar suas características de qualidade, correlacionando os resultados obtidos ao potencial para obtenção de suco integral.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Físico-Química de Alimentos (LFQA) e no Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), localizado em Fortaleza-Ceará.

2.1 Obtenção das laranjas 'de Russas'

Os frutos da laranja 'de Russas' pertencentes aos clones BRS 'Russas 01' e BRS 'Russas 02' (Figura 14), cultivados sob porta-enxerto limoeiro 'Cravo', em sistema de irrigação por micro aspersão, com espaçamento de 5 x 5m em fileiras duplas, foram adquiridos mediante parceria com agricultor familiar do Sítio Pocinhos, zona rural do município de Limoeiro do Norte-CE, localizado a 5° 4'50 46" S de latitude, 38° 2'8 45" O de longitude a 21 metros de altitude em relação ao nível do mar.

O clima da região é BSw'h', de acordo com a classificação de Köppen, e caracterizado como quente e semiárido. Entre o período de agosto de 2020 a junho de 2021 apresentou pluviosidade média de 55,02 mm, temperatura média de 27,1° C e umidade média de 786 mm (Estação Meteorológica da Unidade de Ensino, Pesquisa e Extensão – UEPE/IFCE-LN - 5°10' 55" S; 38° 00' 45" WGr e 144,5 m).

Figura 14 – Frutos de clones da laranja 'de Russas'

BRS 'Russas 01'

BRS 'Russas 02'



Fonte: Elaborada pela autora.

A colheita foi realizada de forma manual, os frutos foram selecionados ainda no campo (julho de 2021), em completa maturação de acordo com a coloração externa, forma arredondada e tamanho médio.

Foi utilizado o delineamento em blocos casualizados nos quais os tratamentos foram compostos pelos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ com 4 repetições de 5 frutos por unidades experimentais (parcela), compreendendo 20 frutos de cada clone.

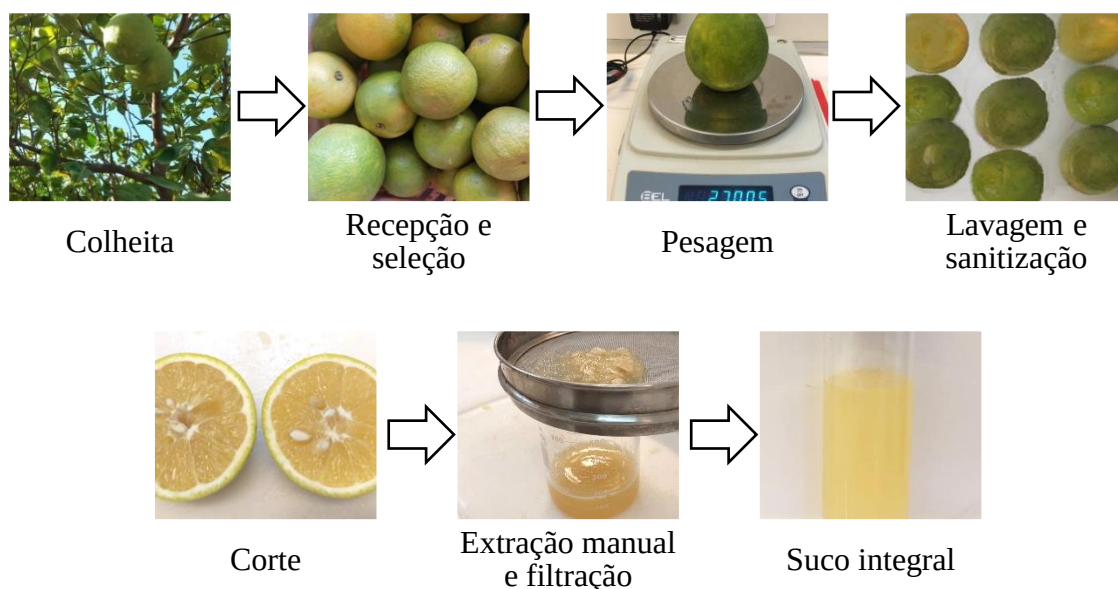
Foram excluídos os frutos imaturos, com defeitos de casca, de formato, de campo, danos mecânicos, danos associados a ferimentos e/ou às injúrias pós-colheita, ataques de doenças e pragas e/ou estágio de maturação avançado. Foram acondicionados em sacos plásticos e conduzidas ao laboratório dentro de bolsas térmicas.

As laranjas possuem selo de qualidade orgânica (brasileiro, americano e europeu) certificados pelo Instituto Biodinâmico (CE 154) e o selo de comércio justo (*Fair for Life*) acompanhado pela empresa Nat’Organico.

2.2 Processamento do suco integral da laranja ‘de Russas’

O suco integral de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ foi obtido utilizando a metodologia adaptada de Marques (2019) e compreendeu as etapas de colheita, recepção, seleção, pesagem, lavagem, sanitização, corte, extração manual e filtração (Figura 15).

Figura 15 – Fluxograma das etapas de obtenção do suco integral da laranja ‘de Russas’



Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas do suco foram realizadas utilizando a metodologia oficial de análise (*Official Methods of Analysis*) da Associação dos Químicos Analíticos Oficiais (*Association of Official Analytical Chemists* – AOAC, 2016b). O pH foi medido em soluções aquosas a 10% (p/v) das amostras em pHmetro (OHAUS®, EUA, Starter 2100 Bench) (método 981.12). Os sólidos solúveis foram mensurados por leitura direta em refratômetro analógico de bancada (A. Krüss Optronic, ALE), com escala de 0 a 95 °Brix, precisão de 0,1 °Brix, a 20 °C (método 932.12). Determinou-se a acidez titulável por titulação com hidróxido de sódio 0,1 N (Sigma-Aldrich®, EUA) com os resultados expressos em g.100 g⁻¹ de ácido cítrico (método 942.15). O Ratio foi calculado com base na relação entre os sólidos solúveis e a acidez titulável.

2.4 Análise de ácidos orgânicos

A análise dos ácidos orgânicos foi realizada seguindo a metodologia adaptada de Scherer *et al.* (2012). A estabilidade do ácido ascórbico foi determinada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE em intervalos de tempo contados em unidades de dias, sendo 0, o dia da obtenção do suco, e 1, 2 e 3 os dias de armazenamento sob refrigeração (4 °C), seguindo a recomendação da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n° 216 (BRASIL, 2004), que o alimento, nestas condições de armazenamento, seja consumido dentro de cinco dias, no máximo. O ácido cítrico foi quantificado no dia da elaboração do suco.

A determinação dos ácidos foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência, equipado com sistema binário de bombeamento (Gilson®, EUA, modelo 321), coluna de fase reversa C18 (Hichrom®, RU, 15 cm de comprimento x 4,6 mm de diâmetro x 5 µm de partícula), detector Ultravioleta-Visível (UV-VIS) (Gilson®, EUA, modelo 152), injetor automático com *loop* de 20 µl (Gilson®, EUA, modelo 234), degaseificador (Gilson®, EUA, modelo 864) e sistema de análise e processamento de dados (Gilson®, EUA, Software Unipoint 3.0).

2.4.1 Preparação da solução da fase móvel

A fase móvel utilizada foi composta por uma solução tampão de fosfato monopotássio (KH₂PO₄) 0,2 M (BCBD5129) (Sigma-Aldrich®, EUA) com ajuste de pH para 2,4. Para o preparo, pesou-se 27,2 g de KH₂PO₄ em béquer de 100 mL, em seguida transferiu-se para um béquer de 1000 mL, diluindo em 950 mL de água Milli-Q® (Millipore®, EUA). Após homogeneização, o pH foi ajustado para 2,4 com ácido fosfórico (H₃PO₄) (Sigma-Aldrich®,

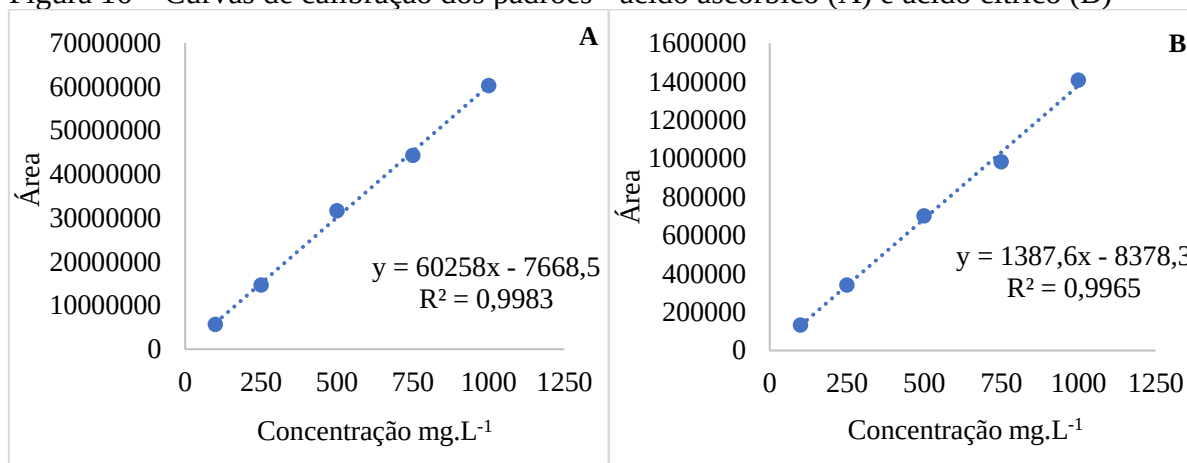
EUA) e o volume foi ajustado em balão volumétrico (1000 mL). A fase móvel foi filtrada em sistema completo de filtração a vácuo com membrana de 0,45 µm de porosidade (Millipore®, EUA), acondicionada em frasco de vidro, e em seguida desgaseificada em sonicator (Branson®, EUA, 2800-MH Ultrasonic Cleaner) para completa remoção dos gases dissolvidos na solução.

2.4.2 Preparação das soluções padrão e obtenção das curvas de calibração

A segunda etapa da análise consiste na preparação das soluções mãe dos padrões analíticos de ácido ascórbico 99% (BCCF4919) e ácido cítrico 99,5% (BCCD1540) (Sigma-Aldrich®, EUA) com concentração de 1000 mg.L⁻¹, diluindo 0,1000 g do ácido em 100 mL de água Milli-Q® (Millipore®, EUA). Posteriormente, a partir da solução mãe, fizeram-se as diluições necessárias para chegar às concentrações desejadas (100, 250, 500 e 750 mg.L⁻¹). O preparo das curvas de calibração foi realizado ao abrigo da luz.

Após o preparo, as soluções padrão foram filtradas em membrana Millex (Millipore®, Brasil, 0,45 µm de porosidade, 13 mm), para remoção de todas as impurezas. Em seguida, foram transferidas para os vials do injetor automático, realizando, então, a quantificação instrumental por CLAE-UV, obtendo-se as curvas de calibração dos padrões (Figura 16).

Figura 16 – Curvas de calibração dos padrões - ácido ascórbico (A) e ácido cítrico (B)



Fonte: Elaborada pela autora.

2.4.3 Validação do método para o ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV)

A validação analítica foi realizada através dos parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação, e as medições foram efetuadas em triplicata (AOAC, 2016a; BRASIL, 2017; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004).

2.4.3.1 Seletividade

A seletividade do método foi observada através da sua capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse sem a interferência de outros compostos que poderiam estar presentes na matriz estudada.

2.4.3.2 Linearidade

A linearidade foi verificada a partir da equação de regressão linear da curva de calibração, construída desde a área do pico do composto em estudo *versus* a concentração do analito, utilizando cinco concentrações da solução padrão.

2.4.3.3 Precisão

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade (mesmo analista, mesma instrumentação e em única corrida), e de precisão intermediária (analista e dias diferentes, mesma instrumentação). Os resultados foram expressos em coeficiente de variação (CV%).

2.4.3.4 Exatidão

A exatidão foi determinada através da recuperação do analito pela sua quantificação na matriz em estudo. As amostras foram fortificadas na concentração de 250 mg.L⁻¹ do padrão de ácido ascórbico. Os resultados foram expressos em percentagem (%).

2.4.3.5 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A sensibilidade do método foi definida através dos limites de detecção e de quantificação, baseando-se nos parâmetros da curva analítica (Equações 1 e 2).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (2)$$

Nota-se que *s* é o coeficiente linear da equação e que *S* é o coeficiente angular da curva analítica.

2.4.4 Preparação e injeção da amostra

Antes da etapa de condicionamento da amostra, ao abrigo da luz, o suco integral de laranja dos clones BRS 'Russas 01' e 'Russas 02' foi diluído em água Milli-Q® (Millipore®, EUA), para quantificação do ácido ascórbico (1:2) e do ácido cítrico (1:10), e filtrado em papel filtro quantitativo faixa preta (Quanty®, ALE, 12,5 cm, 28 µm de porosidade) para remoção das impurezas.

Em seguida, o cartucho de extração em fase sólida (*solid phase extraction* – SPE) (Supelco®, EUA, ENVI-18, 6 mL), fase estacionária C18, foi tratado com 10 mL da solução de Acetonitrila (Sigma-Aldrich®, EUA):Água Milli-Q® (Millipore®, EUA) (1:1), removeu-se o solvente com auxílio de Manifold (Supelco®, EUA) acoplado a bomba a vácuo (Tecnal®, Brasil, TE-058) até secar todo cartucho, descartando-se o líquido. Adicionou-se 10 mL da amostra ao cartucho, logo após, removeu-se o líquido com Manifold e descartou-se 5 mL. Para um tubo de ensaio de 10 mL transferiu-se os outros 5 mL, filtrando em membrana Millex (Millipore®, Brasil, 0,45 µm de porosidade, 13 mm), para remoção das impurezas.

Após a etapa de condicionamento, as amostras foram dispostas nos *vials* do injetor automático, e analisadas por CLAE-UV, em duplicata, sob as seguintes condições:

- Modo de eluição: isocrática;
- Vazão do fluxo: 0,8 mL.min⁻¹;
- Comprimento de onda do detector: 254 nm, na região do UV, para o ácido ascórbico, e 214 nm na região do UV, para o ácido cítrico;
- Temperatura da coluna: temperatura ambiente;
- Duração da corrida: 10 minutos.

2.5 Análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs) por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A análise dos compostos orgânicos voláteis foi realizada por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), utilizando a metodologia adaptada de Mirhosseini *et al.* (2007).

2.5.1 Extração dos analitos e injeção no sistema cromatográfico

Os analitos foram extraídos após a elaboração do suco, pela técnica de microextração em fase sólida (*solid phase microextraction*) no modo *headspace* (HS-SPME).

Em frascos de 40 mL apropriados, adicionaram-se alíquotas de 10 mL do suco e 3 g de cloreto de sódio, seguida de agitação em vórtex por 1 minuto e submeteu-se, então, à extração em banho termostático, utilizando fibra para SPME de poliacrilato (Supelco[®], EUA, polar, 85 µm de espessura de filme), tempo (30 minutos) e temperatura de extração (65 °C).

Os COVs extraídos foram analisados em um CG-EM (Thermo Scientific[™], EUA, Focus GC, DSQII) equipado com analisador de massas do tipo Quadrupolo e coluna: DB5-ms (Agilent Technologies J&W[®], EUA, 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 µm de espessura de filme), sob as seguintes condições:

- Modo de injeção: *splitless*;
- Programação de temperatura: temperatura inicial de 60 °C mantida durante 1 minuto e taxa de 5 °C.min⁻¹ até 210 °C, depois 15 °C.min⁻¹ até 300 °C, mantida durante 1 minuto (total de 38 minutos);
- Temperatura de injeção: 260 °C;
- Temperatura da fonte de íons de impacto elétrico a 70 eV: 250 °C;
- Temperatura da linha de transferência (interface): 300 °C;
- Modo de contagem de íons totais na faixa de 40 a 500 m/z;
- Gás de arraste: Hélio 5.0 (99,999%);
- Vazão do fluxo: 1,0 mL.min⁻¹;
- Sistema de análise e processamento de dados: Software Xcalibur[™] 2.0.7.

2.5.2 Identificação dos compostos voláteis

Os compostos voláteis majoritários do suco dos clones BRS 'Russas 01' e BRS 'Russas 02' da laranja 'de Russas' foram identificados através da comparação dos seus espectros de massa (Anexo) com os espectros de massa dos padrões contidos na biblioteca do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (*National Institute of Standards and Technology*) (NIST, 2021). Os demais compostos presentes na matriz volátil não foram identificados diante da baixa similaridade com os espectros de massa relacionados na biblioteca.

2.6 Análise estatística

Os dados das análises estão apresentados como médias ± desvio padrão. Foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA) seguida de teste t de Student a 5% de significância. O software utilizado foi o STATISTICA[™] versão 10 (STATSOFT, 2011).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização físico-química

Na Tabela 2 encontram-se os resultados das análises de pH, sólidos solúveis, acidez titulável (expressa em ácido cítrico) e relação sólidos solúveis/acidez titulável realizadas no suco integral de clones BRS ‘Russas 01’ e ‘Russas 02’ da laranja ‘de Russas’.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do suco integral da laranja ‘de Russas’

Composição físico-química				
Suco integral	Parâmetros			
	pH	Sólidos solúveis (°Brix)	Acidez titulável (g.100 g ⁻¹)	Relação SS/AT (Ratio)
‘Russas 01’	4,15a±0,02	10,05a±0,09	0,42a±0,02	23,81a±1,34
‘Russas 02’	4,06b±0,03	10,73a±0,46	0,40a±0,01	26,72a±1,50
Legislação*	-	Mínimo 10	-	Mínimo 7

Fonte: Dados da pesquisa. Médias ± desvio padrão seguidas de letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si ($p \geq 0,05$) pelo teste t de Student. *Instrução Normativa nº 37 (BRASIL, 2018).

O pH dos sucos de laranja dos clones estudados, apresentaram média superior a 4,00, com diferença significativa entre os clones (Tabela 2). A Instrução Normativa (IN) nº 37 do Ministério da Agricultura (MAPA), que dispõe sobre os parâmetros analíticos de suco e de polpa de frutas, não estabelece o pH para suco de laranja (BRASIL, 2018).

Sombra *et al.* (2018b) realizaram a caracterização físico-química de frutos da laranja ‘de Russas’ pés-francos, na cidade de Limoeiro do Norte (CE), comparando-os com frutos do clone BRS ‘Russas 02’ enxertada sobre citrandarin San Diego (*Citrus sunki* Hayata hort. ex Tanaka x *Poncirus trifoliata* L. Raf.), obtendo valor médio de pH de 4,40 para o suco de laranja do clone BRS ‘Russas 02’. Vale ressaltar que os clones aqui analisados foram enxertados sobre limoeiro ‘Cravo’ (*Citrus limonia* Osbeck), o que pode influenciar, devido a fatores como luminosidade, irrigação e solo, nas diferenças de pH, mesmo que sejam da mesma variedade.

Silveira (2019), em seu estudo com sucos e cascas de laranja e limão obtidos no comércio local de Florianópolis (SC), obteve pH médio de 4,08 para o suco de laranja, semelhante ao presente estudo.

Sampaio *et al.* (2019) analisaram a qualidade de néctares e sucos de laranja comercializados em Rio Branco (AC), e observaram que o pH dos sucos *in natura* (4,19-4,26) foi superior aos valores encontrados nas bebidas industrializadas pasteurizadas (3,48-3,94), relacionado ao uso de acidulantes no processamento, ocasionando o abaixamento do pH.

Dallago *et al.* (2020) avaliaram 10 amostras de sucos de laranja artesanais elaborados e comercializados em estabelecimentos da microrregião de Erechim (RS), com pH variando de 3,07 a 6,37, resultado associado às variedades de laranja utilizadas no processamento. Apenas uma amostra apresentou pH em torno de 4 (4,24), semelhante ao presente estudo.

Os sólidos solúveis dos sucos da laranja ‘de Russas’ apresentaram médias superiores a 10 °Brix (Tabela 2), e não foi observada diferença entre os clones ($p \geq 0,05$), atendendo ao estabelecido pela IN nº 37 do MAPA (BRASIL, 2018) para suco de laranja (mínimo 10 °Brix).

Os sólidos solúveis são considerados um dos principais parâmetros no monitoramento e controle de qualidade da etapa de concentração de sucos de frutas. Demonstram a presença de todos os sólidos dissolvidos no alimento, principalmente os açúcares, e podem variar conforme a espécie, a cultivar, o estágio de maturação e o clima em que os frutos foram produzidos. Desse modo, observa-se que o sabor do suco é influenciado pelo teor de sólidos solúveis presentes na matéria-prima (FLAKER, 2018; SAMPAIO *et al.*, 2019).

Sombra *et al.* (2018b) obtiveram teor médio de 12,02 °Brix para o suco do clone BRS ‘Russas 02’ em seu estudo. Santana *et al.* (2018), elaboraram *blends* de suco de laranja (comercial) em três diferentes concentrações de suco de cenoura residual (10, 20 e 30%), obtidos no município de Rio Parnaíba (MG), e observaram que a adição da cenoura influenciou no teor de sólidos solúveis, visto que os tratamentos apresentaram 13 °Brix e o controle foi inferior a 12 °Brix, resultados superiores ao presente estudo.

Já Sampaio *et al.* (2019) observaram que os sucos *in natura* de laranja apresentaram teores de sólidos solúveis abaixo do exigido pela legislação, variando de 5,83 a 6,95 °Brix. Almeida, Silva e Ferreira (2021), ao elaborarem suco de laranja ‘Pera’ proveniente de João Pessoa (PB), obtiveram teor médio de sólidos solúveis de 8,51 °Brix, também inferior ao especificado na legislação vigente (BRASIL, 2018).

Essas diferenças nos teores de sólidos solúveis obtidos nos estudos com suco de laranja supracitados corroboram com Chitarra e Chitarra (2005), que justificam a variação no teor de sólidos solúveis associada a clima, espécies, cultivares, maturação e posição do fruto na planta.

A acidez titulável dos sucos da laranja ‘de Russas’ não diferiu significativamente entre os clones, apresentando valores bastante aproximados (Tabela 2).

A Instrução Normativa nº 37 também não estabelece valor para acidez titulável para suco de laranja (BRASIL, 2018). Apesar disso, a acidez é uma variável importante, pois proporciona monitorar a qualidade dos frutos através da presença de ácidos orgânicos, assim como, avaliar a doçura do alimento, seu potencial como conservante, indicador de maturidade e sobre aceitação e preferência sensorial (LAURETH; PERES, 2020).

Sombra *et al.* (2018b) obtiveram 0,46 g.100 g⁻¹ de ácido cítrico no suco dos frutos do clone BRS 'Russas 02'. Coelho *et al.* (2019) elaboraram suco de laranja 'Pera' cultivada sob sistema orgânico e convencional em Juazeiro (BA), obtendo 0,61 g.100 g⁻¹ para o suco orgânico e 0,69 g.100 g⁻¹ para o convencional ($p \geq 0,05$).

Alguns estudos têm demonstrado que a variação na composição química de frutas cítricas está associada a fatores edafoclimáticos, maturação e práticas agrícolas, até pertencentes a mesma variedade, intervindo na qualidade e na aceitação dos frutos (BELTRÁN-GONZÁLEZ *et al.*, 2008; LESTER; MANTHEY; BUSLIG, 2007; PÉREZ-LÓPEZ; LÓPEZ-NICOLÁS; CARBONELL-BARRACHINA, 2007). Entretanto, mais estudos são necessários para avaliação da influência do sistema de cultivo, orgânico e convencional, nas características físicas, químicas e sensoriais de frutas cítricas e seus derivados (PETRY *et al.*, 2015).

Observou-se também que a relação sólidos solúveis/acidez titulável (Ratio) dos sucos de laranja não diferiu entre os clones BRS 'Russas 01' e BRS 'Russas 02' ($p \geq 0,05$) (Tabela 2). A legislação vigente estabelece valor mínimo de 7 para Ratio em suco de laranja (BRASIL, 2018), sendo assim, os sucos elaborados atendem ao especificado, independente do clone.

O Ratio é considerado um excelente índice de maturação, pois, com os sólidos solúveis e o rendimento do suco, é utilizado na determinação do ponto de colheita da laranja (ARRUDA *et al.*, 2011). Em outras palavras, o Ratio é o equilíbrio entre o sabor doce ou ácido, ou seja, entre os açúcares e os ácidos orgânicos presentes na fruta. Quando o teor de açúcares eleva e o teor de ácidos reduz, o Ratio também aumenta (SAMPAIO *et al.*, 2019).

Desse modo, os resultados desse parâmetro indicam que o suco de laranja do 'clone 02' (26,72) apresenta maior grau de doçura que o suco de laranja do 'clone 01' (23,81) (Tabela 2).

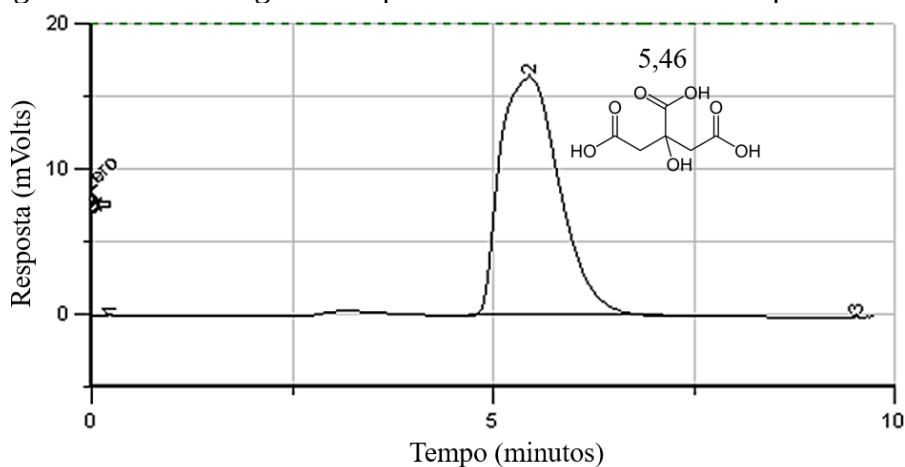
Sombra *et al.* (2018b) obtiveram média de 25,98 para o Ratio do suco do clone BRS 'Russas 02', considerado semelhante ao presente trabalho, assim como o teor de sólidos solúveis e a acidez titulável. Sampaio *et al.* (2019) encontraram nos sucos de laranja *in natura* Ratio menor que o presente estudo, variando de 6,88 a 8,34, podendo ser justificada pela variação de sólidos solúveis na matéria-prima, diante das diferentes cultivares de laranja.

Coelho *et al.* (2019) observaram diferença significativa para a relação sólidos solúveis/acidez titulável entre o suco de laranja 'Pera' produzida em sistema convencional (16,35) e orgânica (18,76). Esses resultados associam-se ao estudo em questão, visto que os clones das laranjas 'de Russas' estudados são cultivados em sistema orgânico e apresentaram alta relação SS/AT. Além disso, há maior concentração de açúcares presentes na laranja de 'Russas', frente aos frutos de outras variedades de laranja doce.

3.2 Quantificação do ácido cítrico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV)

O ácido cítrico foi quantificado, também, por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta. O cromatograma do padrão está representado por um dos pontos obtidos na curva de calibração, com concentração de 1000 mg.L⁻¹ de ácido cítrico, e tempo de retenção de 5,46 minutos (Figura 17).

Figura 17 – Cromatograma do padrão de ácido cítrico obtido por CLAE-UV



Fonte: Dados da pesquisa.

O coeficiente de determinação (R^2) da curva de calibração foi de 0,9965, estando apto para a quantificação da amostra, seguindo os critérios estabelecidos pela RDC nº 166 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (BRASIL, 2017).

Santos, Santos e Azevedo (2014) desenvolveram um método para avaliação simultânea de quatro ácidos orgânicos por CLAE-UV em polpas de frutas congeladas comercializadas em Vitória da Conquista (BA), e também obtiveram coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,990, sendo 0,9961 para o ácido cítrico, bastante aproximado ao presente estudo.

Na Tabela 3, encontra-se a concentração de ácido cítrico presente no suco integral dos clones da laranja 'de Russas', observando diferença significativa entre as amostras.

Tabela 3 – Concentração do ácido cítrico no suco integral da laranja 'de Russas' através da técnica de CLAE-UV

Suco integral	Ácido cítrico (g.100 mL ⁻¹)	Tempo de retenção
'Russas 01'	0,90b±0,01	5,39
'Russas 02'	0,96a±0,01	5,17

Fonte: Dados da pesquisa. Médias ± desvio padrão seguidas de letras iguais não diferem significativamente entre si ($p \geq 0,05$) pelo teste t de Student.

Navarro e Giraldo (2018) objetivaram analisar os ácidos orgânicos presentes em sucos de frutas industrializados e comercializados na Colômbia, utilizando CLAE e detector UV, num total de 10 amostras, três eram sucos de laranja. Em todas as amostras, o ácido cítrico foi detectado, com menor concentração no suco de maçã (0,04 g.100 mL⁻¹) e a maior em um dos sucos de laranja analisados (0,51 g.100 mL⁻¹).

Em comparação com o estudo supracitado, observa-se maior concentração de ácido cítrico nos sucos da laranja 'de Russas' analisados, independente do clone. Essa variação na concentração final do ácido cítrico pode estar relacionada ao equilíbrio entre a biossíntese do ácido, a sua degradação e o armazenamento nos vacúolos (MA *et al.*, 2018). Outras variáveis interferem na composição química do fruto, como a variedade, o clima, o solo, o sistema de cultivo, etc. (MARMITT; BETTI; OLIVEIRA, 2016), pois são frutos de variedades diferentes, cultivados em países distintos, que apresentam diferença no teor de ácido cítrico.

Scherer *et al.* (2012) validaram metodologia para determinação simultânea de ácidos orgânicos por CLAE e detector de arranjo de diodos (DAD) em sucos de frutas prontos para beber obtidos em supermercados de Campinas (SP), e obtiveram 0,52 g.100 mL⁻¹ de ácido cítrico no suco de laranja, inferior ao obtido nos sucos da laranja 'de Russas'. Carvalho *et al.* (2020) determinaram carboidratos e ácidos orgânicos em laranja 'Salustiana' enxertada em diferentes porta-enxertos na cidade de Londrina (PR), utilizando CLAE e detector IR (índice de refração), obtendo média de 0,68 g.100 mL⁻¹ de ácido cítrico, também inferior a esse estudo.

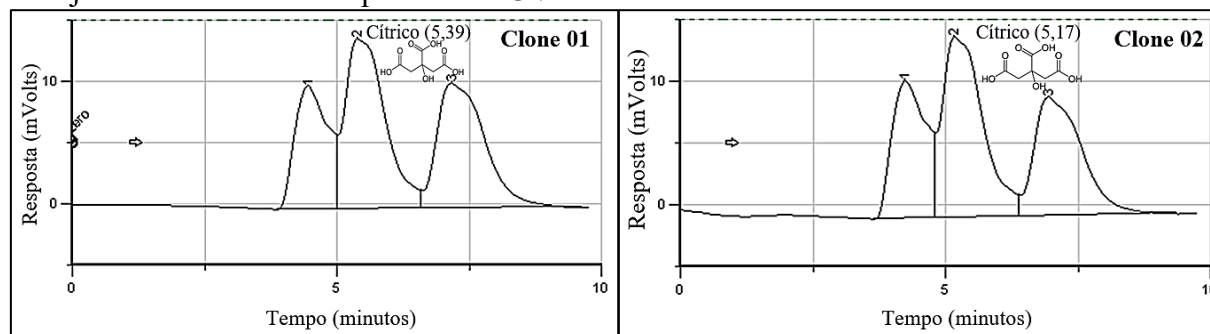
O principal agente acidulante utilizado pela indústria de alimentos para inibir o escurecimento é o ácido cítrico, bloqueando a ação da enzima tirosinase pelo abaixamento do pH e de seu efeito quelante de íons metálicos. É o ácido orgânico mais presente em frutas e hortaliças, principalmente em citros (ARAÚJO *et al.*, 2017; MUÑOZ-VILLA *et al.*, 2014).

O ácido cítrico, além de agradar o paladar dos consumidores, é solúvel em água, e por isso, vem sendo aplicado sob imersão ou em combinação com outros ácidos na conservação de alimentos minimamente processados, prevenindo o escurecimento enzimático e reduzindo a contagem microbiana (EGEA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2020).

Alguns estudos já validaram metodologias analíticas para quantificação de ácidos orgânicos, dentre eles, o ácido cítrico, presente em frutas ou derivados, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência ou alto desempenho, com detecção ultravioleta (UV) ou detector de arranjo de diodos (DAD) (COELHO *et al.*, 2018; HERNÁNDEZ; LOZANO; RODRÍGUEZ, 1989; LIMA *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2021; SANTOS; SANTOS; AZEVEDO, 2014; SCHERER; RYBKA; GODOY, 2008; SCHERER *et al.*, 2012).

Além do ácido cítrico, outros dois compostos foram detectados no cromatograma da quantificação de ácido cítrico no suco integral de clones da laranjeira ‘de Russas’. Na Figura 18 pode-se observar que o pico cromatográfico correspondente ao ácido cítrico nas amostras de suco de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ é o segundo, de acordo com o tempo de retenção obtido na leitura do padrão e de sua intensidade em relação aos demais picos presentes (SCHERER *et al.*, 2012).

Figura 18 – Cromatogramas da quantificação do ácido cítrico no suco integral de clones da laranja ‘de Russas’ obtidos por CLAE-UV



Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo Blake, Clarke e Richards (1987), na determinação de ácidos orgânicos em comprimento de onda a cerca de 210 nm pode haver interação entre os compostos orgânicos e os inorgânicos presentes, dificultando a definição dos picos. Os ácidos láctico, propiônico e butírico são bem separados por cromatografia líquida de alta eficiência, porém, no caso dos ácidos cítrico, málico e oxálico, os picos não surgem no cromatograma com a mesma definição (SILVA *et al.*, 2002; SZMIGIELSKA *et al.*, 1996).

Acredita-se ainda que esta condição pode estar associada à presença de outros ácidos orgânicos que também são detectados no mesmo comprimento de onda que o ácido cítrico, como o málico e o tartárico. Segundo Carvalho *et al.* (2020), os ácidos cítrico, ascórbico e málico são os ácidos orgânicos mais abundantes encontrados em laranja doce.

Em vista disso, a situação apresentada pode estar associada à presença de compostos presentes em concentração significativa nos sucos de clones da laranja 'de Russas', sendo então detectados durante a quantificação do ácido cítrico por CLAE-UV.

Apesar da detecção de outros ácidos durante a quantificação do ácido cítrico, não se deprecia a eficácia do método CLAE para a análise de ácidos orgânicos, visto que, nos últimos anos, tem sido uma das técnicas mais utilizadas, por sua rapidez, seletividade, sensibilidade e confiabilidade (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Como constatado, a determinação do ácido cítrico por acidez titulável (Tabela 2) apresentou menores concentrações que a quantificação por cromatografia líquida (Tabela 3), corroborando com a maior confiabilidade da técnica cromatográfica, uma vez que foi capaz de detectar maiores teores do composto orgânico nas amostras analisadas.

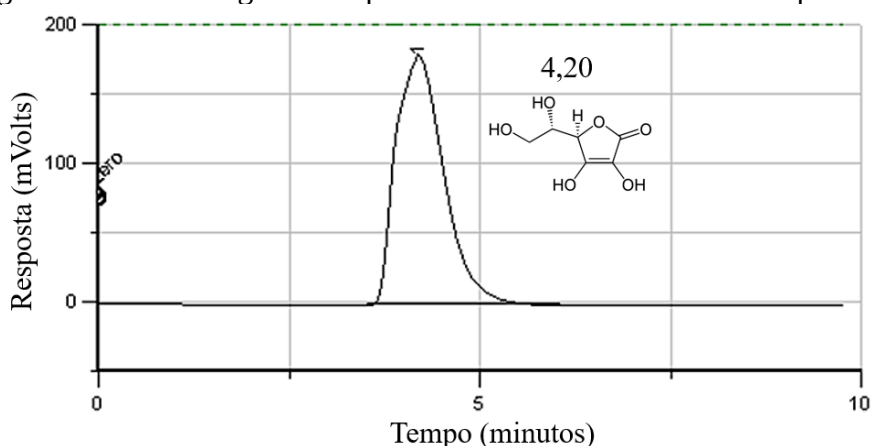
Devido à presença dos outros ácidos detectados na quantificação do ácido cítrico, não foi realizada a estabilidade do ácido cítrico presente nas amostras de suco dos clones da laranja 'de Russas', seguindo apenas com a quantificação e a avaliação da manutenção do teor de ácido ascórbico durante 3 dias sob refrigeração (4 °C) após a obtenção.

3.3 Validação do método para o ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV)

Na validação do método para o ácido ascórbico por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta o parâmetro de seletividade, ou a especificidade do método, foi comprovada pela ausência de picos interferentes no tempo de retenção do ácido ascórbico, pela proximidade do tempo de retenção do ácido ascórbico para o padrão e para as amostras analisadas, e pelo aumento proporcional das áreas dos picos quando efetuadas as adições do padrão.

O cromatograma do padrão de ácido ascórbico está representado por um dos pontos obtidos na curva de calibração, com concentração de 250 mg.L⁻¹ de ácido ascórbico, e tempo de retenção de 4,20 minutos (Figura 19).

Figura 19 – Cromatograma do padrão de ácido ascórbico obtido por CLAE-UV



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 4, encontram-se os dados da validação do método de quantificação do ácido ascórbico por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta.

Tabela 4 – Resultados da validação do ácido ascórbico através da técnica de CLAE-UV em suco integral da laranja 'de Russas'

Parâmetros de validação		
Linearidade (R^2)	Recuperação (%)	Repetibilidade (%CV)
0,9983	91,10	2,86
Parâmetros de validação		
Precisão intermediária (%CV)	Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	Limite de quantificação (mg.L ⁻¹)
3,14	20	50

Fonte: Dados da pesquisa. CV: Coeficiente de variação.

O coeficiente de determinação (R^2) da curva de calibração do ácido ascórbico foi apropriado para a análise pelo método do padrão externo (Tabela 4) atendendo ao estabelecido na RDC nº 166 de 2017 da ANVISA, que define os critérios para validação de métodos analíticos, e recomenda que o R^2 seja superior a 0,990 (BRASIL, 2017).

Santos, Santos e Azevedo (2014) obtiveram coeficiente de determinação (R^2) de 0,9903 para o ácido ascórbico. Rodrigues *et al.* (2021) avaliando a eficiência do método para a análise simultânea de ácidos orgânicos e açúcares em sucos de frutas por CLAE-DAD e CLAE-IR, respectivamente, encontraram resultados semelhantes, observando-se coeficiente de determinação (R^2) de 0,9930 para o ácido ascórbico.

O coeficiente obtido no presente trabalho é superior aos estudos supracitados, preconizando a propriedade do método em oferecer resultados confiáveis, ou seja, diretamente proporcionais à concentração do analito presente na amostra (RIBANI *et al.*, 2004).

O percentual de recuperação (exatidão) do método (Tabela 4) foi considerado aceitável (AOAC, 2016a). Santos, Santos e Azevedo (2014) observaram percentuais de recuperação entre 76,4 e 96,9%, aproximados dos obtidos no presente estudo.

Para a precisão, os resultados foram avaliados em termos de repetibilidade e de precisão intermediária. De acordo com o manual de garantia da qualidade analítica do MAPA, para as áreas de identidade e qualidade de alimentos e de insumos, o critério de aceitabilidade adotado para a repetibilidade e a precisão intermediária é aquele em que o coeficiente de variação seja menor ou igual que 20% ($CV \leq 20\%$). Posto isto, evidencia-se a eficiência do método validado para a quantificação do ácido ascórbico nos sucos da laranja 'de Russas' (BRASIL, 2015).

Santos, Santos e Azevedo (2014) também avaliaram os parâmetros de precisão em sua validação e obtiveram para o ácido ascórbico percentuais de coeficiente de variação entre 14,4 e 19,6% para repetibilidade e entre 12,6 e 18,5% para a precisão intermédia. Rodrigues *et al.* (2021) obtiveram coeficientes de variação de 3,71% para repetibilidade e 4,14% para a precisão intermediária, assemelhando-se aos obtidos nesta pesquisa.

O limite de detecção (LD) corresponde a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não obrigatoriamente quantificada, e o limite de quantificação (LQ) indica a menor concentração capaz de ser mensurada, sob as condições experimentais definidas, com precisão e exatidão aceitáveis (BRASIL, 2017; RIBANI *et al.*, 2004).

Os limites de detecção e de quantificação demonstram elevada sensibilidade do método (Tabela 4), considerando-se as condições experimentais adotadas. Rodrigues *et al.* (2021) obtiveram resultados semelhantes, LD de 20 mg.L⁻¹ e LQ de 39 mg.L⁻¹ para o ácido ascórbico.

3.4 Avaliação da estabilidade do ácido ascórbico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção Ultravioleta (CLAE-UV)

Na Tabela 5, encontram-se os resultados em mg.100 mL⁻¹ (equivalente a 100 mg de amostra) da estabilidade do ácido ascórbico presente no suco integral dos clones BRS 'Russas 01' e BRS 'Russas 02' da laranja 'de Russas' armazenados sob refrigeração (4 °C) durante três dias (T1, T2 e T3) após a obtenção (T0), através da técnica de CLAE-UV.

Tabela 5 – Estabilidade do ácido ascórbico no suco integral da laranja ‘de Russas’ armazenado sob refrigeração (4 °C) durante três dias após a obtenção através da técnica de CLAE-UV

Estabilidade do ácido ascórbico (mg.100 mL⁻¹)				
Suco integral	Tempo de armazenamento (Dias)			
	T0	T1	T2	T3
‘Russas 01’	55,16aA±0,22	51,60bB±0,21	45,61cB±0,09	43,76dB±0,12
Tr	4,18	4,17	5,28	4,15
‘Russas 02’	57,07aA±0,67	54,45bA±0,08	53,24bA±0,09	49,31cA±0,14
Tr	4,19	4,19	4,21	4,36
Legislação*	Mínimo 25			

Fonte: Dados da pesquisa. Médias ± desvio padrão seguidas de letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem significativamente entre os dias de armazenamento ($p \geq 0,05$) pelo teste t de Student. Médias ± desvio padrão seguidas de letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre os clones ($p \geq 0,05$) pelo teste t de Student. *Instrução Normativa nº 37 (BRASIL, 2018). Tr: Tempo de retenção.

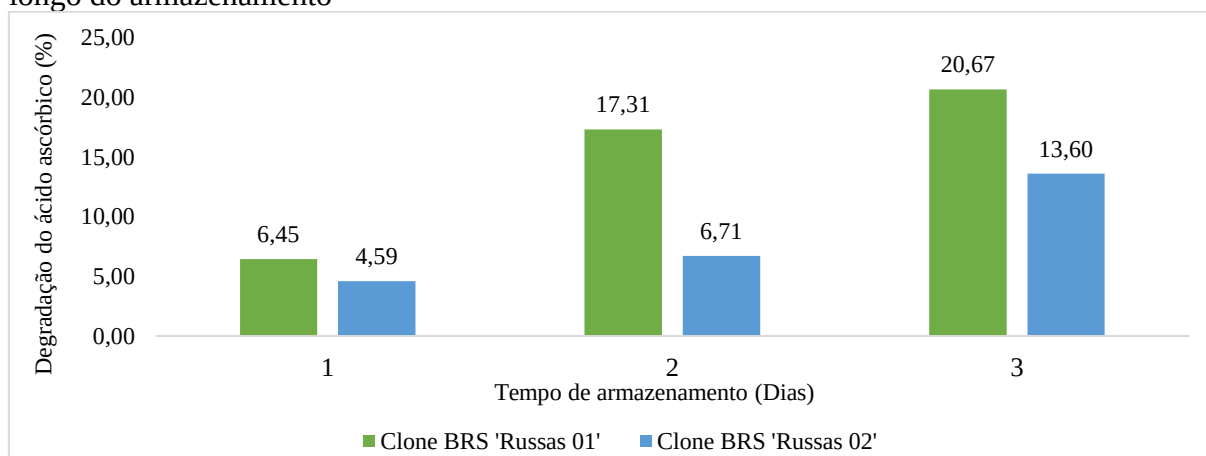
Verifica-se que o suco de laranja integral do clone BRS ‘Russas 01’ apresentou teor médio variando de 55,16 a 43,76 mg.100 mL⁻¹ de ácido ascórbico durante os quatro dias de análise, com diferença significativa entre os tempos de armazenamento. Já o suco proveniente do clone BRS ‘Russas 02’ demonstrou decréscimo no teor de ácido ascórbico de 57,07 para 49,31 mg.100 mL⁻¹, diferindo significativamente entre os dias de análise, com exceção dos tempos T1 e T2 que foram estatisticamente iguais entre si ($p \geq 0,05$). Os dois clones estudados apresentaram decréscimo nos teores de ácido ascórbico durante o armazenamento (Tabela 5).

Avaliando a estabilidade da vitamina C nos sucos de laranja entre os clones ‘01’ e ‘02’, observa-se que, apenas no dia da obtenção do suco, não houve diferença significativa entre eles, ou seja, independente do clone utilizado, as concentrações são iguais estatisticamente ($p \geq 0,05$). A partir do primeiro dia de armazenamento (T1), nota-se diferença significativa entre os clones, evidenciando que a manutenção do ácido ascórbico nas amostras sofreu influência do tipo de clone da laranja ‘de Russas’ (Tabela 5).

A concentração de ácido ascórbico presente no suco de laranja pode sofrer influência das condições de preparo e armazenamento, a exposição ao oxigênio e a luz favorece a redução do conteúdo de vitamina C e provoca mudanças nas características sensoriais do alimento. Recomenda-se, durante a pasteurização do suco, rápido aquecimento e baixa exposição ao ar, para evitar a degradação da vitamina C, reduzindo as perdas (GALIASSI, 2021).

O percentual de degradação do ácido ascórbico nos sucos de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Percentual de degradação do ácido ascórbico no suco da laranja 'de Russas' ao longo do armazenamento



Fonte: Dados da pesquisa.

Em outras palavras, a concentração de vitamina C dos sucos de laranja foi mantida ao final do armazenamento em 79,33% para o suco do clone BRS 'Russas 01' e em 86,40% para o suco do clone BRS 'Russas 02', sendo, então, considerado o mais propício à obtenção de suco com preservação das características nutritivas durante o armazenamento refrigerado.

Scherer *et al.* (2012) avaliaram a estabilidade do ácido ascórbico, a cada 2 dias, nas amostras de suco de laranja prontos para beber obtidos em Campinas (SP), durante 14 dias, através de CLAE-DAD. Como resultados, obtiveram concentração média inicial de 30 a 38 mg.100 mL⁻¹ de ácido ascórbico nos sucos de laranja analisados, com diminuição de 27% no 10º dia de armazenamento (5 °C), ou seja, manutenção de 73% do teor de vitamina C presente.

Vale ressaltar que, no estudo supracitado, a estabilidade do ácido ascórbico foi avaliada em sucos prontos para beber, que possuem adição de aditivos durante o processamento, por exemplo conservantes, aromatizantes, corantes, espessantes/estabilizantes, gomas, acidulantes, reguladores de acidez, antioxidantes, sequestrantes e antiespumantes, mantendo, por períodos mais prolongados, os teores de vitamina C e de outros compostos presentes em sua constituição (REGO; VIALTA; MADI, 2020; SANTOS *et al.*, 2020).

Por essa razão, sucos prontos para beber, ou industrializados, possuem maior vida de prateleira que os sucos frescos, que têm validade de 2 ou 3 dias, em decorrência do crescimento microbiano e das alterações químicas e bioquímicas, ocasionando perda de nutrientes importantes e reduzindo sua aceitação sensorial pelos consumidores (SOUZA; BRUNIERA; SANTOS, 2018).

Ademais, sabe-se que o ácido ascórbico se degrada quando exposto a luz, ocorrendo rápida oxidação das moléculas. Isto posto, recomenda-se que os sucos elaborados para consumo doméstico, ou de forma artesanal, sejam produzidos e subsequentemente consumidos, uma vez que não possuirão a adição de agentes conservadores (DALLAGO *et al.*, 2020).

A recomendação da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 216 do Ministério da Saúde é que, após a abertura da embalagem, o alimento preparado e conservado sob refrigeração à temperatura de 4 °C, ou inferior, seja consumido dentro de cinco dias, no máximo, e caso a conservação seja entre 4 e 5 °C, o prazo máximo de consumo deve ser reduzido, de forma a garantir as condições higiênico-sanitárias do produto (BRASIL, 2004).

Em consideração a essas informações, o presente estudo realizou o acompanhamento da estabilidade do suco integral dos clones da laranjeira 'de Russas' fresco durante três dias após a obtenção, sendo acondicionados ao abrigo da luz e sob refrigeração (4 °C), visto que não possui conservantes, nem foi tratado termicamente.

A Instrução Normativa nº 37, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, estabelece que o suco de laranja deve possuir 25 mg.100 mL⁻¹ (equivalente a 100 mg) de ácido ascórbico em sua composição (BRASIL, 2018).

Em vista disso, constata-se que os sucos de laranja elaborados, independentemente do clone, atendem ao especificado pela legislação, mesmo no último dia de armazenamento (T3), apresentando inicialmente (T0) o dobro da concentração exigida (Tabela 5).

Segundo a RDC nº 269, do Ministério da Saúde, a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitamina C para adultos é de 45 mg (BRASIL, 2005). Desta maneira, verifica-se que o consumo de apenas 100 mL do suco de laranja do clone BRS 'Russas 02' armazenado ao abrigo da luz, na temperatura de 4 °C por até 3 dias, fornece a IDR de vitamina C ao organismo.

De acordo com a RDC nº 54, do Ministério da Saúde, acerca do Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar, para um alimento ser considerado fonte de vitaminas e minerais deve atender no mínimo 15% da IDR em uma porção de 100 mL ou 100 g e pode ser atribuído como de alto conteúdo caso contemple 30% da IDR em 100 mL ou 100 g do alimento (BRASIL, 2012). Diante do exposto, os sucos de clones da laranja 'de Russas' podem ser considerados com alto conteúdo de vitamina C, pois possuem em uma porção de 100 mL, concentrações superiores a 100% da IDR desse nutriente.

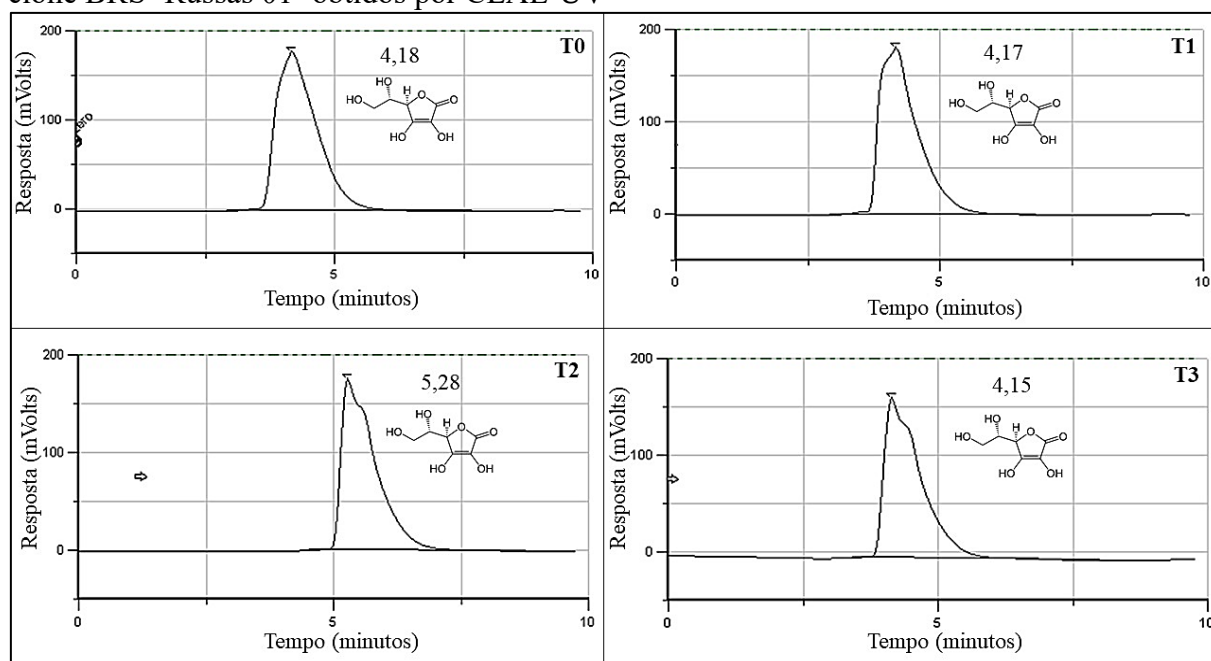
O organismo humano não é capaz de sintetizar o ácido ascórbico, dependendo, então, de forma exclusiva da dieta para que possa ingerir esse micronutriente. Sua deficiência origina o escorbuto, uma das patologias mais antigas do mundo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os sinais e sintomas do escorbuto são: fadiga, hemorragia gengival, lenta cicatrização de feridas, fraqueza nos ossos e nos vasos capilares, irritabilidade e depressão, e surgem quando os níveis de ácido ascórbico no plasma estão abaixo de 0,2 mg/dl. O tratamento consiste apenas na suplementação de vitamina C. Por essas razões, a ingestão de alimentos providos de vitamina C, como a laranja, é tão importante (CARDOSO FILHO *et al.*, 2019; OXILIA *et al.*, 2020).

Ressalta-se que o método de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta foi capaz de identificar e quantificar o ácido ascórbico, uma vez que todas as amostras analisadas estavam acima do limite de detecção e quantificação (Tabelas 4 e 5).

Os cromatogramas da estabilidade do ácido ascórbico no suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 01' estão expostos na Figura 21

Figura 21 – Cromatogramas da estabilidade do ácido ascórbico no suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 01' obtidos por CLAE-UV

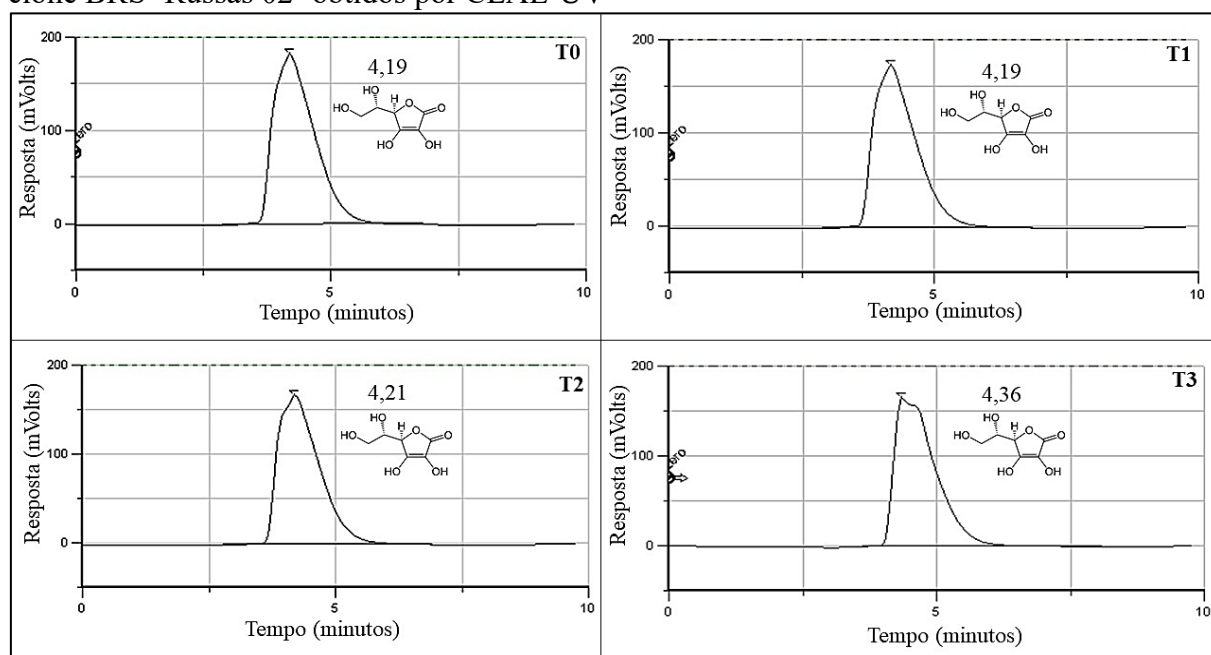


Fonte: Dados da pesquisa.

Observam-se tempos de retenção em torno de 4 minuto (Figura 21), aproximados ao T_r do padrão de ácido ascórbico (4,20). Contudo, o pico do penúltimo dia de análise (T2) possui T_r de 5,28 minutos, diferindo do padrão e dos demais dias de análise, esta condição pode estar associada a uma variação do pH da amostra nesse dia, interferindo na identificação, aumentando o tempo de retenção do analito (MENDONÇA; FONTANA, 2021).

Observando os cromatogramas do suco do clone BRS 'Russas 02', expostos na Figura 22, percebe-se que todos os picos apresentaram Tr em torno de 4 minutos, evidenciando que não houve interferência da amostra durante todo acompanhamento da estabilidade.

Figura 22 – Cromatogramas da estabilidade do ácido ascórbico no suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 02' obtidos por CLAE-UV



Fonte: Dados da pesquisa.

Fabricio (2018) avaliou a estabilidade da vitamina C nos dias 0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 21 em amostras de suco de laranja, limão e tangerina (*in natura*, industrializado e em pó) adquiridos no comércio local de Londrina (PR), comparando duas técnicas analíticas, titulação iodométrica e CLAE-UV. Para o suco de laranja *in natura*, utilizando titulação, obteve-se concentração variando de 44,73 a 36,84 mg.100 mL⁻¹ de ácido ascórbico. Na análise cromatográfica os teores de vitamina C variaram de 39,85 a 23,34 mg.100 mL⁻¹. Portanto, a cromatografia líquida de alta eficiência proporcionou resultados mais precisos, observando o declínio de 37%, e, na titulação, observou-se declínio de apenas 18%.

Romeo *et al.* (2020) estudaram o efeito do enriquecimento fenólico na vitamina C e na atividade antioxidante em suco de laranja industrializado produzido na Espanha, através da CLAE acoplada ao detector DAD, analisando durante 60 dias (intervalo de 15 dias) conservados em temperatura de 6 °C. Para a amostra controle foi encontrado teor inicial de 47,76 mg.100 mL⁻¹ e após os 60 dias de armazenamento obteve-se 32,34 mg.100 mL⁻¹ de ácido ascórbico no suco *in natura*, representando decréscimo de 32%.

Em observância ao que foi referenciado, as amostras de suco integral obtido de clones da laranja 'de Russas' apresentam maiores teores de ácido ascórbico, e menor declínio durante o armazenamento. Essas disparidades nas concentrações de vitamina C entre os estudos supracitados e o presente estudo estão associadas ao local de produção do fruto, as diferenças de variedade, ao estágio de maturação, as condições de armazenamento e aos aditivos utilizados no processamento dos sucos prontos para beber (FONSECA; PETEAN, 2018).

3.5 Análise dos compostos orgânicos voláteis por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

Foram identificados 30 compostos orgânicos voláteis na fração volátil do suco de laranja do clone BRS 'Russas 01'. Destes, 8 picos apresentaram-se como majoritários, subdivididos em classes químicas, sendo 7 terpenos e 1 aldeído, descritos na Tabela 6, com tempo de retenção, classe química, aroma, fórmula molecular, peso molecular e percentual de similaridade.

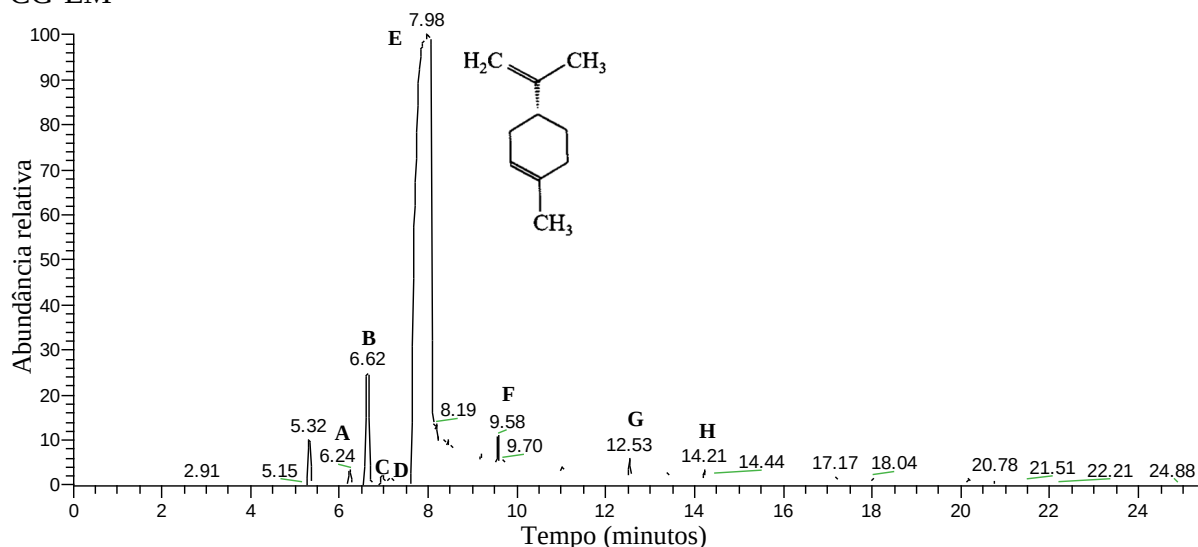
Tabela 6 – Compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 01' extraídos por *HS-SPME* e analisados por CG-EM

ID	Tr (min)	Composto	Classe química	Aroma	Fórmula	PM (g/mol)	Similar. (%)
A	6,24	α -Felandreno	Terpeno	Eucalipto	C ₁₀ H ₁₆	136,23	22,27
B	6,62	α -Pineno	Terpeno	Pinho	C ₁₀ H ₁₆	136,23	36,89
C	6,95	Octanal	Aldeído	Limão, frutado	C ₈ H ₁₆ O	128,21	66,42
D	7,13	3-Careno	Terpeno	Doce, pungente	C ₁₀ H ₁₆	136,24	15,21
E	7,98	D-Limoneno	Terpeno	Cítrico, frescor	C ₁₀ H ₁₆	136,24	70,00
F	9,58	α -Linalol	Terpenoide	Floral, cítrico	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	79,73
G	12,53	Decanal	Terpenoide	Casca de laranja	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	52,70
H	14,21	Citral	Terpenoide	Limão, doce, cítrico	C ₁₀ H ₁₆ O	152,23	65,22

Fonte: Dados da pesquisa. ID: Identificação. Tr: Tempo de retenção. PM: Peso molecular. Similar.: Similaridade.

No cromatograma da análise dos compostos orgânicos voláteis, podem ser visualizados os picos majoritários destacados pelas letras A-H, os compostos E e B apresentaram maiores abundâncias relativas, com destaque para o pico E (D-Limoneno), que apresenta maior área, inferindo que é o composto de maior predominância na amostra analisada (Figura 23).

Figura 23 – Cromatograma dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 01' extraídos por *HS-SPME* e analisados por CG-EM



Fonte: Dados da pesquisa.

Mastello, Janzantti e Monteiro (2015), em amostras do suco de laranja brasileiro concentrado e congelado fornecidos por uma citricultura em Araraquara (SP), realizaram a extração dos voláteis por *HS-SPME* e analisaram através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (DIC), identificando e quantificando o máximo de compostos possíveis por CG-EM. Assim como no presente estudo, o D-Limoneno apresentou pico com maior intensidade no cromatograma, indicando estar presente em maiores concentrações na amostra. Outros compostos como butanoato de etila, octanoato de etila, nonanal e decanal foram considerados de grande relevância para o odor do suco.

Foram identificados 61 compostos orgânicos voláteis na fração volátil do suco de laranja do clone BRS 'Russas 02'. Destes, 10 picos apresentaram-se como majoritários, subdivididos em classes químicas, sendo 8 terpenos e 2 aldeídos, descritos na Tabela 7, com tempo de retenção, classe química, aroma, fórmula molecular, peso molecular e percentual de similaridade.

Tabela 7 – Compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS 'Russas 02' extraídos por *HS-SPME* e analisados por *CG-EM*

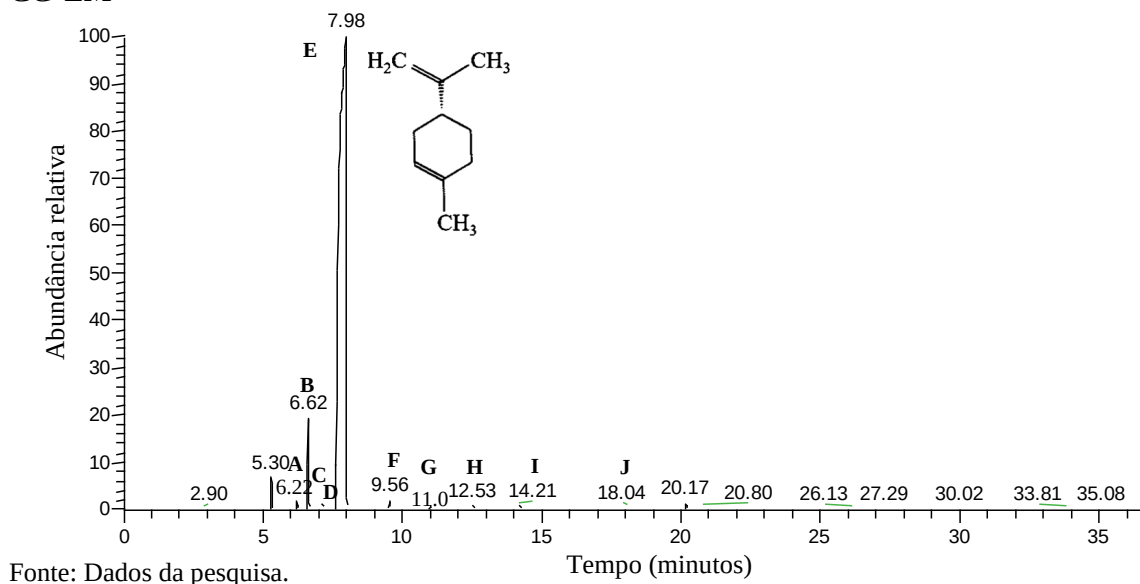
ID	Tr (min)	Composto	Classe química	Aroma	Fórmula	PM (g/mol)	Similar. (%)
A	6,22	α -Felandreno	Terpeno	Eucalipto	C ₁₀ H ₁₆	136,23	22,27
B	6,62	α -Pineno	Terpeno	Pinho	C ₁₀ H ₁₆	136,23	36,89
C	6,95	Octanal	Aldeído	Limão, frutado	C ₈ H ₁₆ O	128,21	66,42
D	7,13	3-Careno	Terpeno	Doce, pungente	C ₁₀ H ₁₆	136,24	15,21
E	7,98	D-Limoneno	Terpeno	Cítrico, frescor	C ₁₀ H ₁₆	136,24	70,00
F	9,56	α -Linalol	Terpenoide	Floral, cítrico	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	79,73
G	11,00	Citronelal	Terpenoide	Floral, cítrico	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	86,00
H	12,53	Decanal	Terpenoide	Casca de laranja	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	52,70
I	14,21	Citral	Terpenoide	Limão, doce, cítrico	C ₁₀ H ₁₆ O	152,23	65,22
J	18,04	Dodecanal	Aldeído	Cítrico	C ₁₂ H ₂₄ O	184,32	33,68

Fonte: Dados da pesquisa. ID: Identificação. Tr: Tempo de retenção. PM: Peso molecular. Similar.: Similaridade.

A fibra comercial de poliacrilato está entre as mais utilizadas e é recomendada para a extração de compostos semivoláteis polares (NASCIMENTO *et al.*, 2018). Os compostos voláteis identificados no suco da laranja 'de Russas' possuem polaridade entre a faixa de extração da fibra (80-300 g/mol), com massa molar compreendida entre 128 e 184 g/mol, justificando a eficiência do revestimento de poliacrilato na extração de voláteis (Tabelas 6 e 7).

No cromatograma da análise dos compostos orgânicos voláteis, podem ser observados os picos majoritários destacados pelas letras A-J, os compostos E e B apresentaram maiores abundâncias relativas, assim como no cromatograma do suco do clone BRS 'Russas 01', destacando-se também o pico E (D-Limoneno) (Figura 24).

Figura 24 – Cromatograma dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 02’ extraídos por *HS-SPME* e analisados por CG-EM



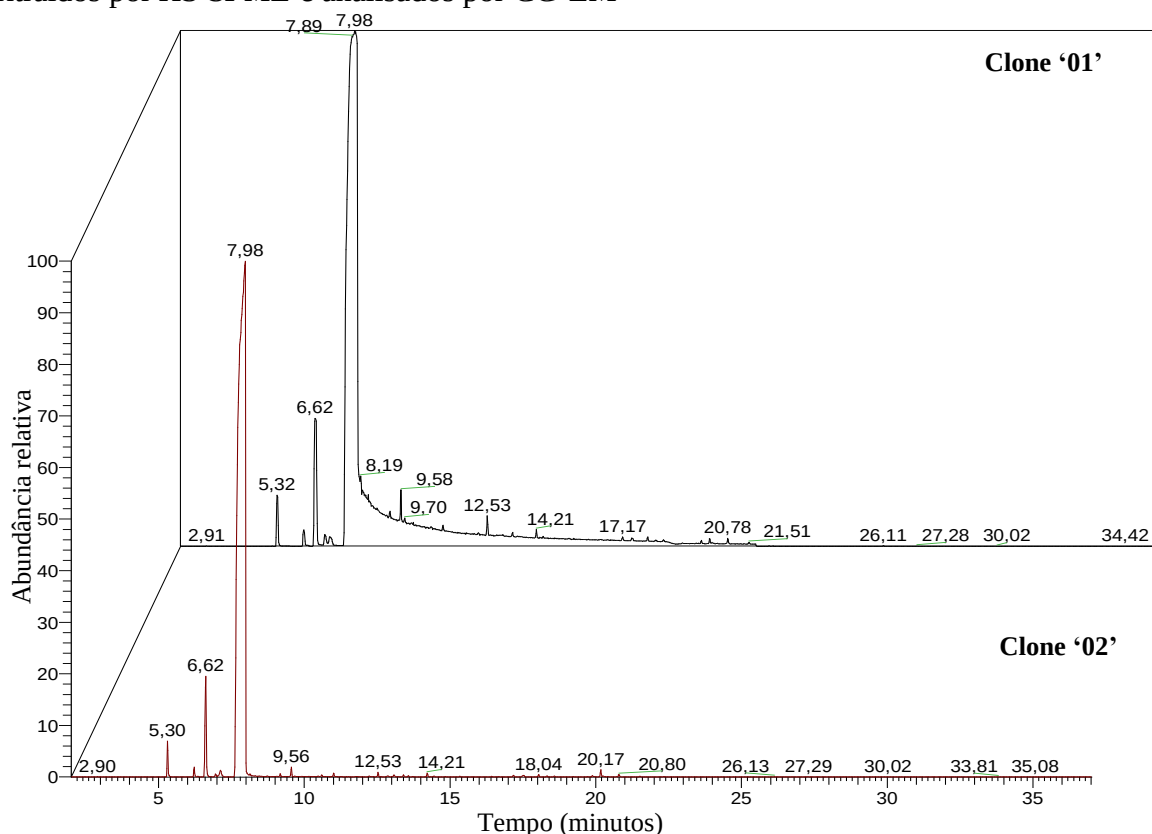
Schmutzer *et al.* (2016) avaliaram a qualidade de 19 sucos comerciais, 4 néctares e 7 sucos frescos de laranja na Romênia. Os compostos voláteis foram extraídos pela técnica de microextração em fase sólida e analisados em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massas. Entre ésteres, álcoois, cetonas e terpenos identificados nas amostras, os sucos recém obtidos também obtiveram maior concentração de terpenos em sua composição.

Zhou *et al.* (2020) determinaram os compostos orgânicos voláteis presentes em sucos de laranja e tangerina através de *HS-SPME* e CG-EM. As frutas maduras foram adquiridas em pomares, os sucos prontos foram provenientes de supermercados da China, incluindo 27 cultivares de laranja doce e 19 de tangerina. Nas amostras de suco de laranja, a maioria dos compostos identificados também pertencem a classe dos terpenos, destacando que o D-Limoneno estava presente em quase todas as variedades, evidenciando a mais alta concentração.

Com a identificação dos compostos voláteis presentes nos sucos de clones da laranja ‘de Russas’, em comparação aos estudos supracitados, percebe-se que, mesmo sendo frutos de diferentes variedades, cultivados em locais distintos, os monoterpenos compõem a maior fração volátil de frutas cítricas e derivados, em especial, o D-Limoneno, responsável pelo seu aroma característico. É o componente majoritário do óleo essencial das cascas de citros, em concentrações variando de 70 a 95%, e, por apresentar propriedades farmacológicas, é seguro para uso humano (ANANDAKUMAR; KAMARAJ; VANITHA, 2020; MADJI *et al.*, 2019).

No que diz respeito aos compostos majoritários, ou seja, de maior significância na fração volátil dos sucos elaborados, observa-se semelhança entre os dois clones estudados, demonstrada pela sobreposição dos cromatogramas obtidos na identificação dos compostos voláteis do suco integral de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ (Figura 25).

Figura 25 – Cromatogramas sobrepostos dos compostos orgânicos voláteis majoritários identificados em suco integral de laranja dos clones BRS ‘Russas 01’ e BRS ‘Russas 02’ extraídos por *HS-SPME* e analisados por CG-EM



Fonte: Dados da pesquisa.

O suco do clone BRS ‘Russas 02’ apresentou ainda mais dois compostos, o citronelal e o dodecanal. O citronelal é um composto terpênico, classificado como monoterpene, participa majoritariamente da composição de óleos essenciais de plantas aromáticas (BEZERRA *et al.*, 2019). O dodecanal é um aldeído, que assim como o octanal e os terpenos identificados nos sucos de clones da laranja ‘de Russas’, são os compostos que conferem aroma cítrico, frutado, doce e floral ao suco de laranja obtido manualmente (PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

Diante desses resultados, constata-se que o suco integral de laranja do clone BRS ‘Russas 02’ possui matriz volátil mais numerosa, compreendendo mais que o dobro de compostos orgânicos voláteis identificados frente ao suco do clone BRS ‘Russas 01’.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sucos integrais dos clones da laranjeira ‘de Russas’ atendem aos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação brasileira e são também capazes de fornecer a Ingestão Diária Recomendada de vitamina C para adultos.

A validação do método de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta para análise de ácido ascórbico confirmou seu desempenho.

O período avaliado de estabilidade do ácido ascórbico, permite inferir que o suco de laranja obtido do clone BRS ‘Russas 02’ mantém maior teor de vitamina C ao longo do armazenamento.

Os compostos orgânicos voláteis identificados no suco de laranja denotam a rica matriz volátil presente em frutas cítricas e seus derivados, evidenciando a classe dos terpenos, que estão em maior concentração no perfil aromático. Destaca-se o suco do clone BRS ‘Russas 02’ que apresentou maior número de compostos em sua fração volátil.

Entre os clones estudados, o clone BRS ‘Russas 02’ apresenta maior potencial para a elaboração de suco integral, visto possuir maior Ratio, comprovando maior grau de doçura, maior concentração de vitamina C, com menor percentual de perda durante 3 dias de armazenamento na temperatura de 4 °C, e ainda apresentar matriz volátil mais numerosa.

Sugere-se, para estudos futuros, analisar o perfil nutricional e sensorial dos sucos para conhecer a qualidade nutricional e o comportamento do consumidor face ao produto, e verificar o potencial de comercialização de um derivado da laranja ‘de Russas, frente ao mercado.

Outra proposta seria a extração da pectina e do óleo essencial da casca da laranja ‘de Russas’, como forma de aproveitamento dos resíduos, visto que, após a obtenção do suco, as cascas são, na maioria das vezes, descartadas, e a composição volátil dos sucos infere que elas também possuem compostos aromáticos de importante valor biológico e comercial, comumente empregados nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, T. C. da; SILVA, V. A.; FERREIRA, H. S. Efeito do agente carreador na obtenção e caracterização do suco da laranja (*Citrus sinensis*) por atomização. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e49410212739-e49410212739, 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12739>
- ANANDAKUMAR, P.; KAMARAJ, S.; VANITHA, M. K. D-limonene: A multifunctional compound with potent therapeutic effects. **Journal of Food Biochemistry**, v. 45, n. e13566, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13566>
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC International, 2016a. 18 p.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 20th ed. Gaithersburg: AOAC International, 2016b.
- ARAÚJO, E. M. R.; COELHO, F. E. B.; BALARINI, J. C.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A. Solvent extraction of citric acid with different organic phases. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 7, n. 03, p. 304-324, 2017. <https://doi.org/10.4236/aces.2017.73023>
- ARRUDA, M. C. de; FISCHER, I. H.; ZANETTE, M. M.; SILVA, B. L. da; SANTOS, C. A. D. J. P. Qualidade físico química de frutos de laranja Valência provenientes de cultivos orgânico e convencional. **Citrus Research & Technology**, v. 32, n. 2, p. 103-108, 2011.
- BELTRÁN-GONZÁLEZ, F.; PÉREZ-LÓPEZ, A. J.; LÓPEZ-NICOLÁS, J. M.; CARBONELL-BARRACHINA, Á. A. Effects of agricultural practices on instrumental colour, mineral content, carotenoid composition, and sensory quality of mandarin orange juice, cv. Hernandina. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, n. 10, p. 1731-1738, 2008. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3272>
- BEZERRA, R. V.; OLIVEIRA, H. M. B. F. de; LIMA, C. M. B. L.; DINIZ, M. de F. F. M.; PÊSSOA, H. de L. F.; OLIVEIRA FILHO, A. A. de. Atividade antimicrobiana dos monoterpenos (R)-(+)-citronelal, (S)-(-)-citronelal e 7-hidroxycitronelal contra cepa de *Bacillus Subtilis*. **Revista Uningá**, v. 56, n. 2, p. 62-69, 2019.
- BLAKE, J. D.; CLARKE, M. L.; RICHARDS, G. N. Determination of organic acids in sugar cane process juice by high-performance liquid chromatography: improved resolution using dual Aminex HPX-87H cation-exchange columns equilibrated to different temperatures. **Journal of chromatography A**, v. 398, n. 1987, p. 265-277, 1987. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96512-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96512-4)
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 37, de 01 de outubro de 2018. Estabelece os parâmetros analíticos de suco e de polpa de frutas e a listagem das frutas e demais quesitos

complementares aos padrões de identidade e qualidade já fixados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 de outubro de 2018. Edição 194. Seção 1, p. 23.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. **Manual de garantia da qualidade analítica**: áreas de identidade e qualidade de alimentos e de insumos. Brasília: MAPA/ACS, 2015. 51 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 de novembro de 2012. Seção 1, p. 122.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de julho de 2017. Edição 141. Seção 1, p. 87.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 216, de 15 de setembro de 2004. Dispõe sobre Regulamento Técnico de Boas Práticas para Serviços de Alimentação. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 de setembro de 2004. Edição 179. Seção 1, p. 25-28.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteínas, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005. Edição 184. Seção 1, p. 372.

CARDOSO FILHO, O.; CRUZ, I. B.; SANTOS, A. R.; QUINTÃO, V. C.; DURÃS, L. R. R.; RIBEIRO, R. D.; COSTA, F. M.; CRUZ, L. B.; MOURA, P. H. T.; FREITAS, D. F. de; ARRUDAS, S. R.; CRUZ, A. C. P. S. da; MENDES, P. H. C.; SOUZA, L. R. de. Vitaminas hidrossolúveis (B6, B12 e C): Uma revisão bibliográfica. **Revista Eletrônica Acervo Saúde**, v. 11, n. 8, p. 1-7, 2019. <https://doi.org/10.25248/reas.e285.2019>

CARVALHO, D. U. de; CRUZ, M. A. D.; COLOMBO, R. C.; WATANABE, L. S.; TAZIMA, Z. H.; NEVES, C. S. V. J. Determination of organic acids and carbohydrates in 'Salustiana' orange fruit from different rootstocks. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, n. e2018329, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.32918>

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças**: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL/FAEPE, 2005. 735 p.

COELHO, B. E. S.; DUARTE, V. M.; SILVA, L. F. M.; SOUSA, K. S. M.; FIGUEIREDO NETO, A. Atributos físico-químicos de frutos de laranja 'Pêra' produzidos sob sistemas de cultivo orgânico e convencional. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 5, n. 1, p. 128-137, 2019.

COELHO, E. M.; PADILHA, C. V. da S.; MISKINIS, G. A.; DE SÁ, A. G. B.; PEREIRA, G. E.; AZEVÊDO, L. C. de; LIMA, M. dos S. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: Method validation and characterization of products from

northeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, n. 3, p. 160-167, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.017>

DALLAGO, R. M.; PASCUETTI TRES, B.; DENTI, A. F.; ORO, C. E. D.; DORNELLES VENQUIARUTO, L. Avaliação de sucos de laranja artesanais produzidos na Microrregião de Erechim. **Revista Perspectiva**, v. 44, n. 167, p. 15-24, 2020. <https://doi.org/10.31512/persp.v.44.n.167.2020.37.p.15-24>

EGEA, M. B.; LEMES, A. C.; DE OLIVEIRA FILHO, J. G.; TAKEUCHI, K. P.; DANESI, E. D. G. Avaliação físico-química, microbiológica e sensorial de palmito pupunha minimamente processado por métodos combinados. **Uniciências**, v. 22, n. 3Esp, p. 2-6, 2018. <https://doi.org/10.17921/1415-5141.2018v22n3Esp2-6>

FABRICIO, D. S. **Determinação de vitamina C em suco de frutas *in natura* e industrializados por cromatografia líquida e titulação iodométrica**. 2018. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

FLAKER, C. H. C. **Propriedades dielétricas de suco de laranja, goiabada em pasta e filmes de gelatina**. 2018. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

FONSECA, N. C.; PETEAN, P. G. da C. Determinação dos parâmetros cinéticos de degradação da vitamina C em suco de laranja. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 5, n. 3, p. 46-59, 2018.

GALIASI, G. R. R. **Estudo experimental da influência da temperatura no conteúdo de vitamina c na pasteurização do suco de laranja Pêra Rio *in natura***. 2021. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2021.

HERNÁNDEZ, N. J. L.; LOZANO, J. S.; RODRÍGUEZ, A. R. Aplicación de la cromatografía líquida de alta resolución al análisis de ácidos orgánicos en zumos, néctares y bebidas refrescantes. **Anales de Bromatología**, v. 41, n. 1, p. 65-71, 1989.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos DOQ-CGCRE-008**. Revisão 09. Rio de Janeiro: Coordenação Geral de Acreditação, 2020. 30 p.

LAURETH, J. C. U.; PERES, D. M. Características físico-químicas da fruta amora vermelha (*Rubus rosifolius*) obtidas no Oeste do Estado do Paraná, Brasil. **Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha**, v. 21, n. 2, p. 1-7, 2020.

LESTER, G. E.; MANTHEY, J. A.; BUSLIG, B. S. Organic vs conventionally grown Rio Red whole grapefruit and juice: comparison of production inputs, market quality, consumer acceptance, and human health-bioactive compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4474-4480, 2007. <https://doi.org/10.1021/jf070901s>

- LIMA, L. L.; SCHULER, A.; GUERRA, N. B.; PEREIRA, G. E.; LIMA, T. L.; ROCHA, H. Otimização e validação de método para determinação de ácidos orgânicos em vinhos por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1186-1189, 2010.
- MA, B.; YUAN, Y.; GAO, M.; LI, C.; OGUTU, C.; LI, M.; MA, F. Determination of predominant organic acid components in *Malus* species: Correlation with apple domestication. **Metabolites**, v. 8, n. 4, p. 1-11, 2018. <https://doi.org/10.3390/metabo8040074>
- MADJI, S.; HILALI, S.; FABIANO-TIXIER, A. S.; TENON, M.; BILY, A.; LAGUERRE, M.; CHEMAT, F. *para*-Menthane as a Stable Terpene Derived from Orange By-Products as a Novel Solvent for Green Extraction and Solubilization of Natural Substances. **Molecules**, v. 24, n. 2170, p. 1-12, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24112170>
- MARMITT, L. G.; BETTI, J.; OLIVEIRA, E. C. Determinação de ácido cítrico e pH em diferentes cultivares de limão e marcas de sucos artificiais de limão em pó. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 8, n. 4, p. 245-252, 2016. <http://dx.doi.org/10.22410/issn.2176-3070.v8i4a2016.1226>
- MARQUES, S. **Influência de diferentes porta-enxertos na composição química dos óleos essenciais e do suco de tangerina Fremont IAC 543**. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- MASTELLO, R. B.; JANZANTTI, N. S.; MONTEIRO, M. Volatile and odoriferous compounds changes during frozen concentrated orange juice processing. **Food Research International**, v. 77, n. 3, p. 591-598, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.10.007>
- MENDONÇA, J. K. A.; FONTANA, T. C. Variação da concentração de vitamina C em sucos de laranja armazenados com diferentes condições de luminosidade e temperatura. **Revista Thema**, v. 19, n. 1, p. 95-106, 2021. <http://dx.doi.org/10.15536/thema.V19.2021.95-106.1459>
- MIRHOSSEINI, H.; SALMAH, Y.; NAZIMAH, S. A. H.; TAN, C. P. Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile organic compounds in orange beverage emulsion. **Food Chemistry**, v. 105, n. 4, p. 1659-1670, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.039>
- MUÑOZ-VILLA, A.; SÁENZ-GALINDO, A.; LÓPEZ-LÓPEZ, L.; CANTÚ-SIFUENTES, L.; BARAJAS-BERMÚDEZ, L. Ácido cítrico: Compuesto interesante. **Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila**, v. 6, n. 12, p. 18-23, 2014.
- NASCIMENTO, L. E. S.; SOUZA, F. V. de A.; MIRANDA, M. D. N. do N.; MELO, S. N. de. Efeito do processo de branqueamento por vapor e imersão sobre o teor de ácido ascórbico presente na acerola (*Malpighia emarginata* DC). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 41312-41319, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n6-608>
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. da. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 333 p.

NAVARRO, Y. M. C.; GIRALDO, J. D. R. Evaluación de ácidos orgánicos en refrescos de fruta comerciales por cromatografía líquida de alta eficiencia. **Revista Facultad de Ciencias Básicas**, v. 14, n. 1, p. 18-22, 2018. <http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.xxxx>

NIST. National Institute of Standards and Technology. **Search NIST**. Disponível em: <https://www.nist.gov/>. Acesso em: 29 nov. 2021.

OXILIA, A.; ALONSO, M.; SEL, J. M. del; CHINCHILLA, D.; ALLEVATO, M. Á. Escorbuto en el siglo XXI. **Dermatología Argentina**, v. 26, n. 1, p. 38-41, 2020. <https://doi.org/10.47196/da.v26i1.2068>

PASSOS, O. S.; SOUZA, J. da S.; ALMEIDA, C. O. de; CARVALHO, J. E. B. de; BASTOS, D. C.; LEDO, C. A. da S. **Revitalização da citricultura do Vale Jaguaribe – CE**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2020. 38 p.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 21, p. 9785-9796, 2008. <https://doi.org/10.1021/jf801244>

PÉREZ-LÓPEZ, A. J.; LÓPEZ-NICOLÁS, J. M.; CARBONELL-BARRACHINA, Á. A. Effects of organic farming on minerals contents and aroma composition of Clemenules mandarin juice. **European Food Research and Technology**, v. 225, n. 2, p. 255-260, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0412-z>

PETRY, H. B.; SCHNEIDER, L. A.; SILVEIRA, J. C.; CRIZEL, T. D. M.; FLÔRES, S. H.; SCHWARZ, S. F. Avaliação física e química e aceitação pelo consumidor de laranjas 'Valência', produzidas sob sistemas de cultivo orgânico e convencional. **Ciência Rural**, v. 45, n. 4, p. 619-625, 2015. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20131546>

REGO, R. A.; VIALTA, A.; MADI, L. F. C. **Sucos industrializados e outras bebidas não carbonatadas**. 1. ed. São Paulo: BB Editora, 2020. 46 p.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

RODRIGUES, D. P.; MITTERER-DALTOÉ, M. L.; LIMA, V. A. D.; BARRETO-RODRIGUES, M.; PEREIRA, E. A. Simultaneous determination of organic acids and sugars in fruit juices by High performance liquid chromatography: characterization and differentiation of commercial juices by principal component analysis. **Ciência Rural**, v. 51, n. 3, p. e20200629, 2021. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20200629>

ROMEO, R.; BRUNO, A. D.; PISCOPO, A.; MEDINA, E.; RAMÍREZ, E.; BRENES, M.; POIANA, M. Effects of phenolic enrichment on vitamin C and antioxidant activity of commercial orange juice. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, n. e2019130, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.13019>

SAMPAIO, E. da S.; FURTADO, M. T.; SOUZA, L. G. de; SILVA, N. M. da. Qualidade de bebidas de laranja comercializadas *in natura* e pasteurizadas em Rio Branco-AC. **South**

American Journal of Basic Education, Technical and Technological, v. 6, n. 1, p. 398-407, 2019.

SANTANA, K. I.; PASSOS, F. R.; CARVALHO, A. M. X. de; MENDES, F. Q. Suco misto de laranja e cenoura em diferentes concentrações. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, p. 0338-0344, 2018. <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss3pp0338-0344>

SANTOS, C. M. dos; SILVA, A. A. da; FREITAS, D. A.; GONÇALVES, J. P.; PRADO, L. A. do. Processamento mínimo de *Solanum tuberosum* L., *Musa paradisíaca* L., *Beta vulgaris* L., *Pyrus malus* L. e escurecimento enzimático pós-condicionamento. **Cientific@-Multidisciplinary Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2021. <https://doi.org/10.37951/2358-260X.2021v8i1.4879>

SANTOS, C. N. dos; BORGES, K. F.; PIGNATA-VIANA, M. C.; LIMA, D. H. N. Perfil do consumidor de alimentos industrializados da cidade de Guanambi-BA. **Uniciências**, v. 24, n. 1, p. 07-13, 2020. <https://doi.org/10.17921/1415-5141.2020v24n1p07-13>

SANTOS, J. S. dos; SANTOS, M. L. P. dos; AZEVEDO, A. dos S. Validação de um método para determinação simultânea de quatro ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência em polpas de frutas congeladas. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 540-544, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140087>

SCHERER, R.; RYBKA, A. C. P.; BALLUS, C. A.; MEINHART, A. D.; TEIXEIRA FILHO, J.; GODOY, H. T. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices. **Food Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 150-154, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.111>

SCHERER, R.; RYBKA, A. C. P.; GODOY, H. T. Determinação simultânea dos ácidos orgânicos tartárico, málico, ascórbico e cítrico em polpas de acerola, açaí e caju e avaliação da estabilidade em sucos de caju. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1137-1140, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500039>

SCHMUTZER, G. R.; DEHELEAN, A.; MAGDAS, D. A.; CRISTEA, G.; VOICA, C. Determination of stable isotopes, minerals, and volatile organic compounds in Romanian orange juice. **Analytical Letters**, v. 49, n. 16, p. 2644-2658, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2015.1130713>

SILVA, Á. T. da; SILVA, S. T. da. Panorama da agricultura orgânica no Brasil. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 23, n. esp., p. 1031-1040, 2016. <http://dx.doi.org/10.20396/san.v23i2.8635626>

SILVA, F. A. de M.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G.; GODINHO, A.; MALTA, M. R. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera de cafeeiro por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Ciência e Agrotecnologia**, Edição Especial, p. 1391-1395, 2002.

SILVA, W. J. dos S.; SILVA, M. de L.; MONTEIRO, N. M.; PEREIRA, A. K. L. S. Eficiência dos principais aditivos utilizados em frutas minimamente processadas. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v. 1, n. 8, p. 1-13, 2020.

SILVEIRA, K. G. **Caracterização físico-química e bioacessibilidade de compostos fenólicos de sucos e cascas de laranja e limão**. 2019. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SOMBRA, K. E. S.; ANDRADE, H. M.; LOUREIRO, F. L. C.; OLIVEIRA, F. E.; BASTOS, D. C.; UCHÔA, C. N. Desenvolvimento de laranjeiras variedade “de Russas” pés francos e clones enxertados no semiárido Cearense. **Nativa**, v. 7, n. 1, p. 6-12, 2019.
<http://dx.doi.org/10.31413/nativa.v7i1.6048>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; BASTOS, D. C. Citricultura desenvolvida na agricultura de base familiar do município de Russas, Ceará. **Cultura Agrônômica**, v. 25, n. 3, p. 303-316, 2016.

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N. A citricultura como instrumento de preservação da agricultura familiar no semiárido cearense, Brasil. **Revista de Extensão e Estudos Rurais**, v. 7, n. 1, p. 21-40, 2018a.
<http://dx.doi.org/10.18540/rever712018353-372>

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, A. C. C.; RODRIGUES, A. J. O.; LOUREIRO, F. L. C.; UCHÔA, C. N.; SOUZA, P. A. Identificação e caracterização físico-química de frutos de laranja de Russas no semiárido cearense, Brasil. **Citrus Research & Technology**, v. 39, n. e1035, p. 1-9, 2018b. <https://doi.org/10.4322/crt.39161>

SOUZA, D. R.; BRUNIERA, L. B.; SANTOS, F. P. dos. Estabilidade do ácido ascórbico em sucos cítricos industrializados, armazenados sob condições simuladas de consumo doméstico. **Revista Terra & Cultura: Cadernos de Ensino e Pesquisa**, v. 25, n. 48-49, p. 26-35, 2018.

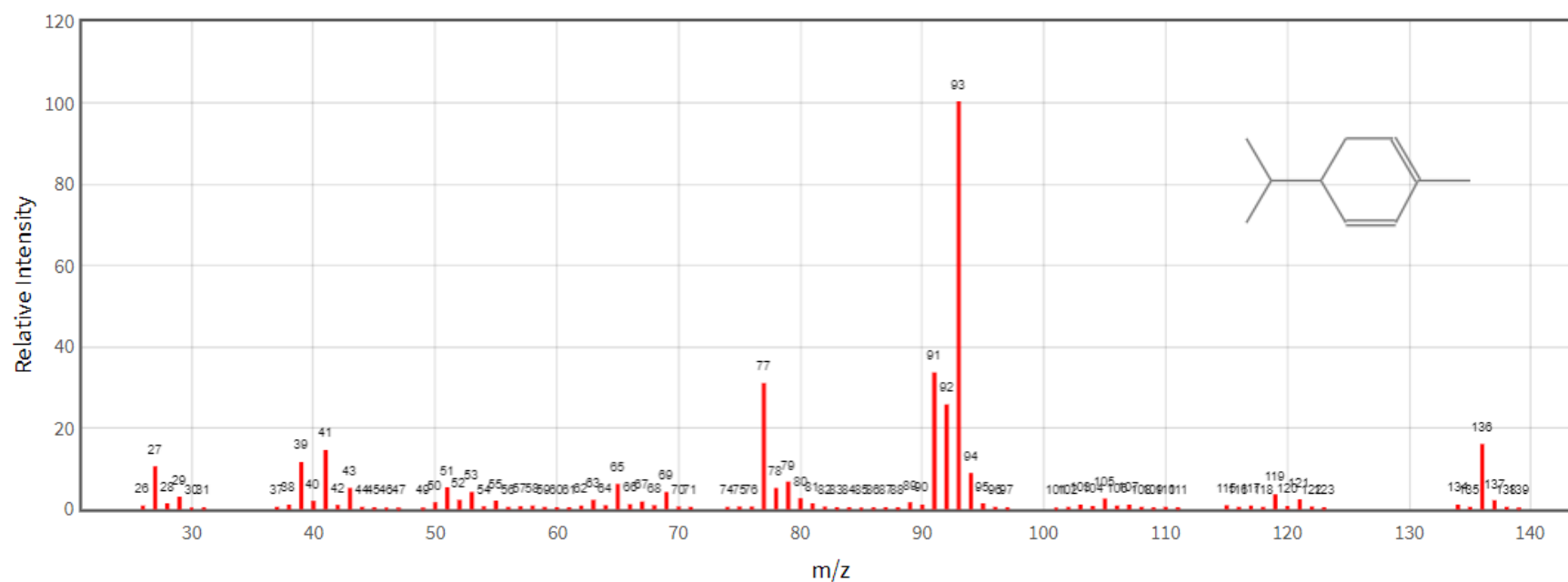
STATSOFT. **Statistica for Window**. Computer program manual. Version 10.0. Tulsa: Statsoft Inc. 2011.

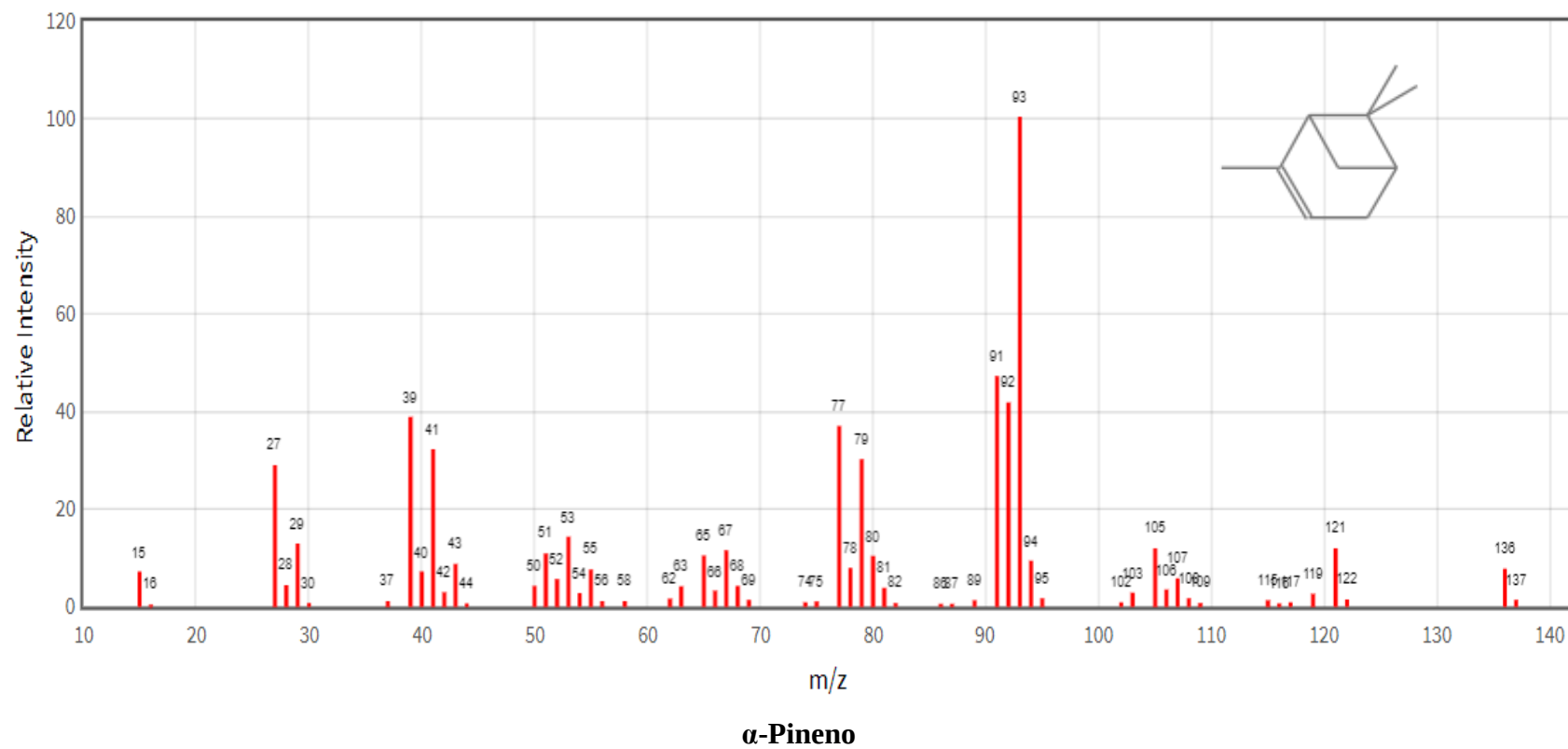
SZMIGIELSKA, A. M.; VAN REES, K. C. J.; CIESLINSKI, G.; HUANG, P. M. Low molecular weight dicarboxylic acids in rhizosphere soil of durum wheat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 1036-1040, 1996.
<https://doi.org/10.1021/jf950272z>

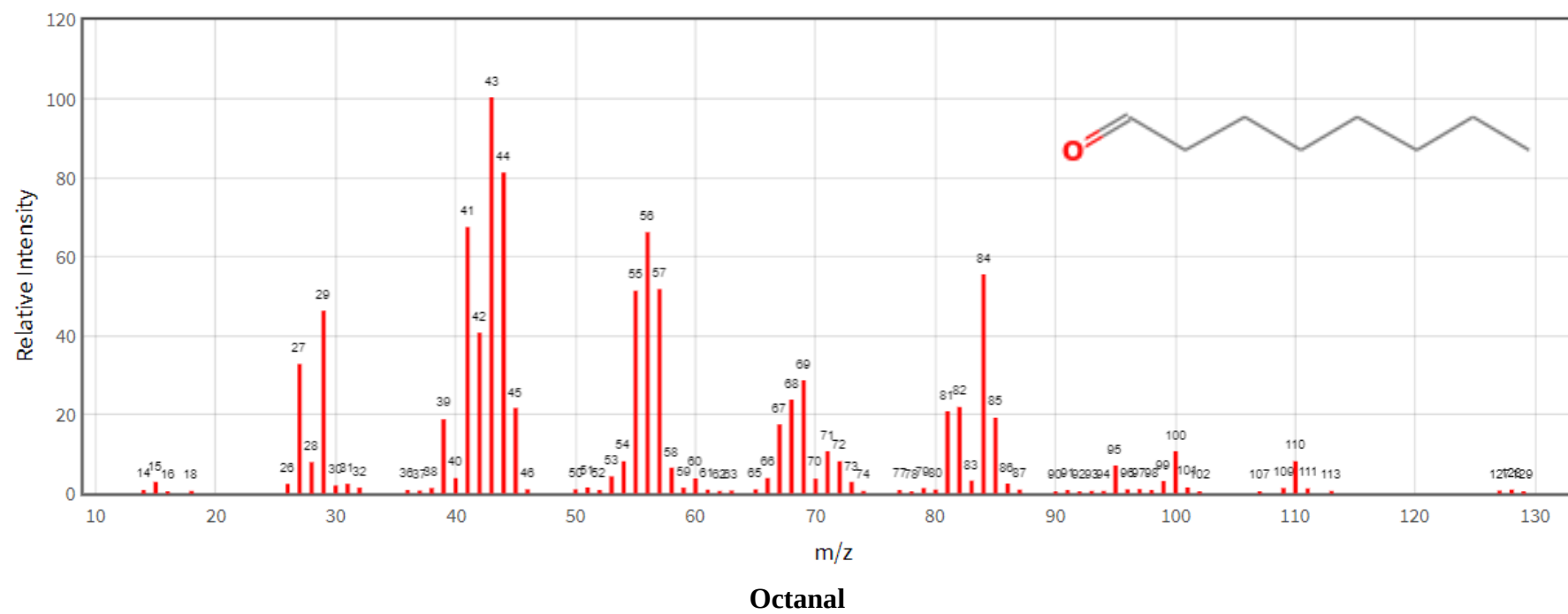
ZHOU, Q.; LI, G.; OU-YANG, Z.; YI, X.; HUANG, L.; WANG, H. Volatile organic compounds profiles to determine authenticity of sweet orange juice using head space gas chromatography coupled with multivariate analysis. **Foods**, v. 9, n. 4, p. 1-14, 2020.
<https://doi.org/10.3390/foods9040505>

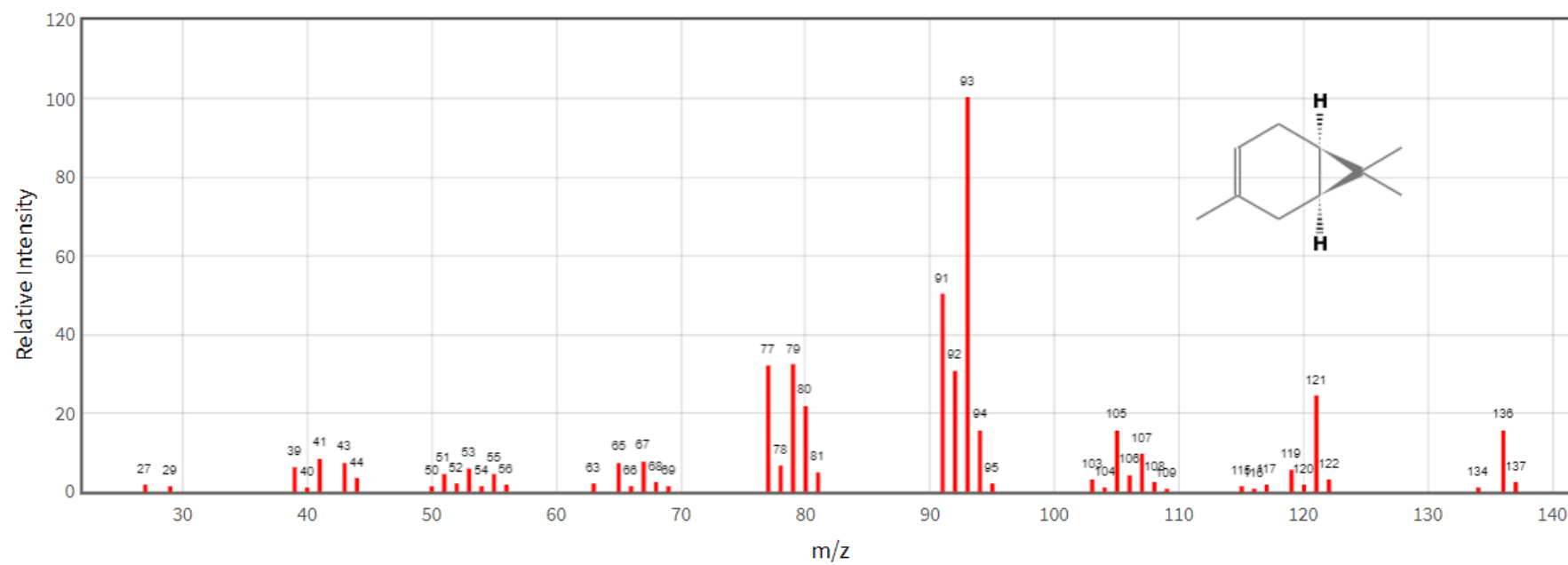
ANEXO

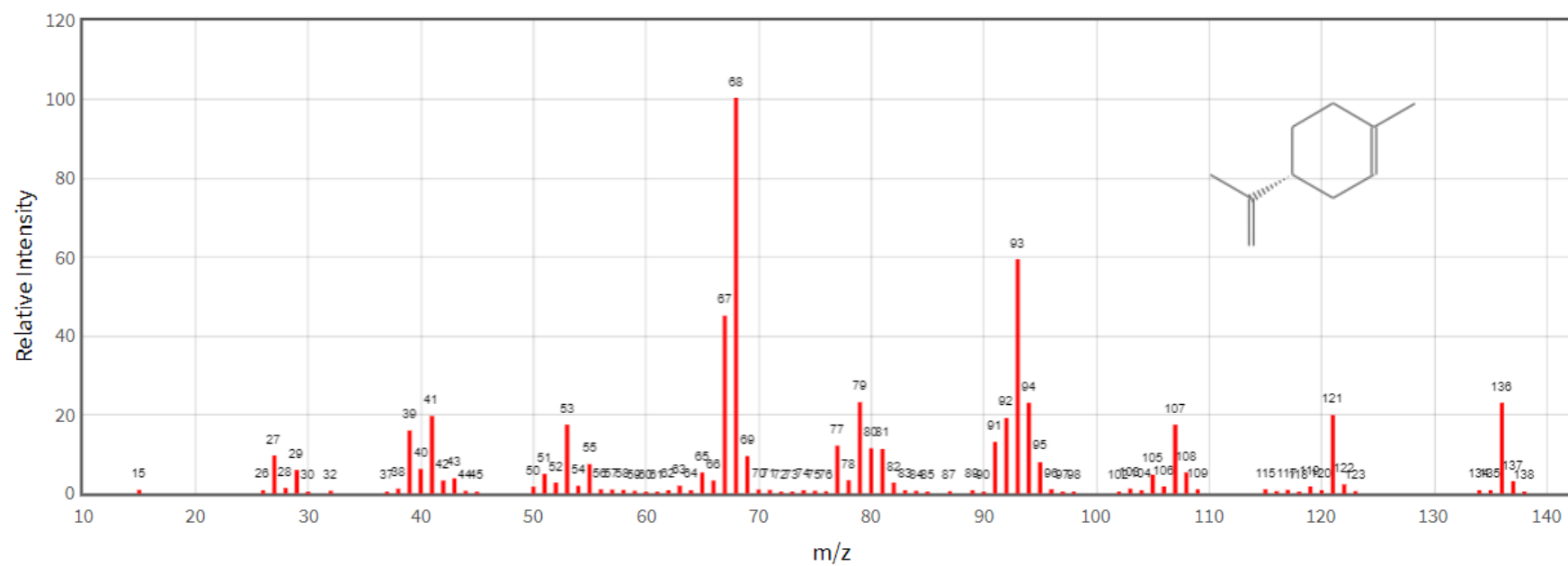
ESPECTROS DE MASSA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS MAJORITÁRIOS IDENTIFICADOS NO SUCO
INTEGRAL DOS CLONES BRS 'RUSSAS 01' E BRS 'RUSSAS 02' DA LARANJEIRA 'DE RUSSAS'

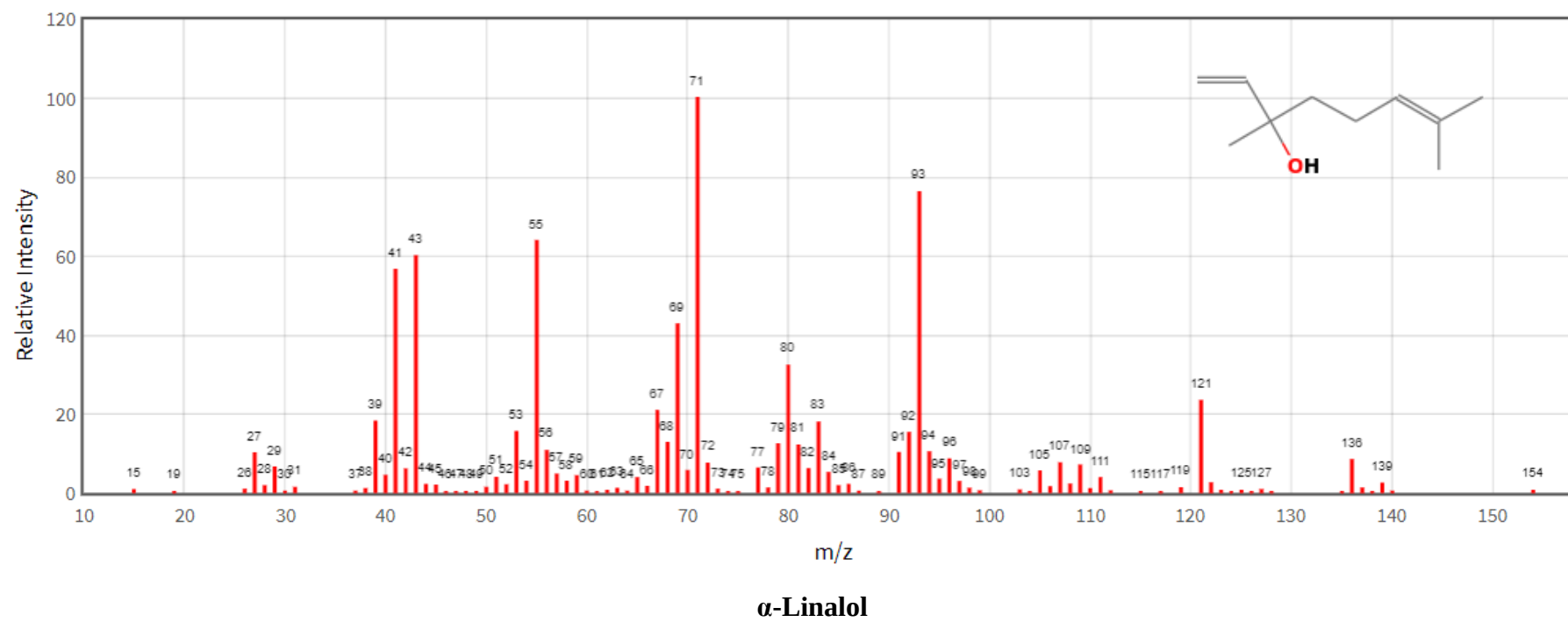
 α -Felandreno

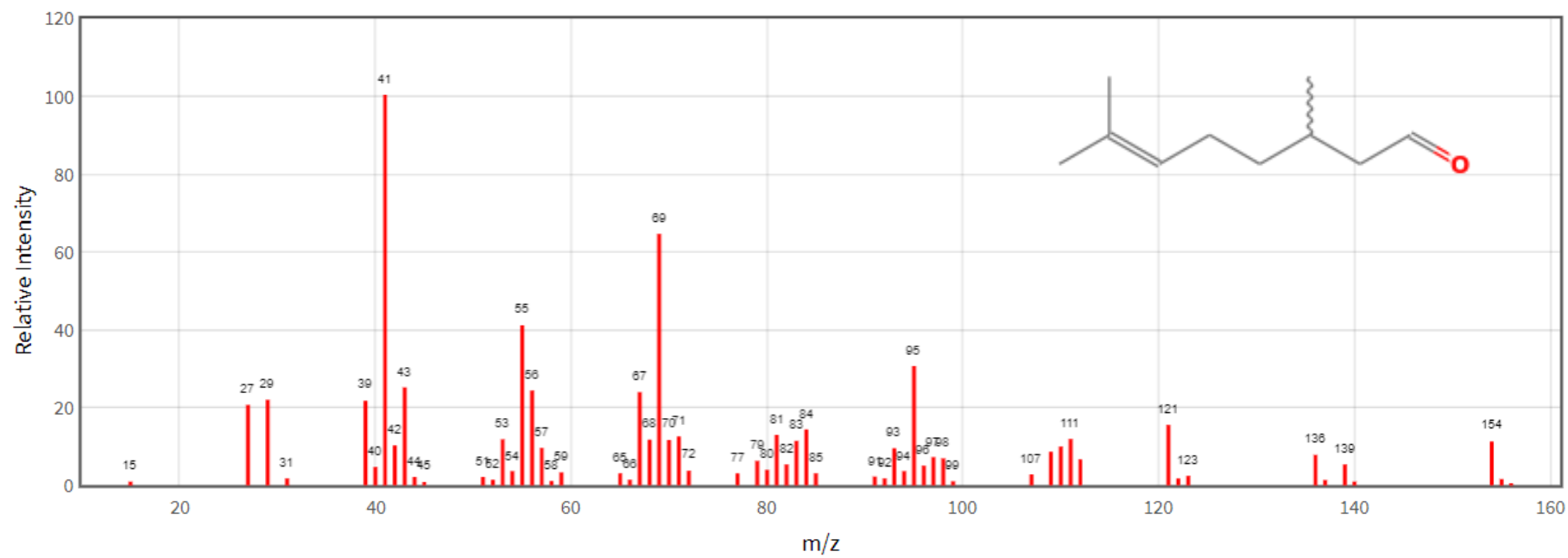


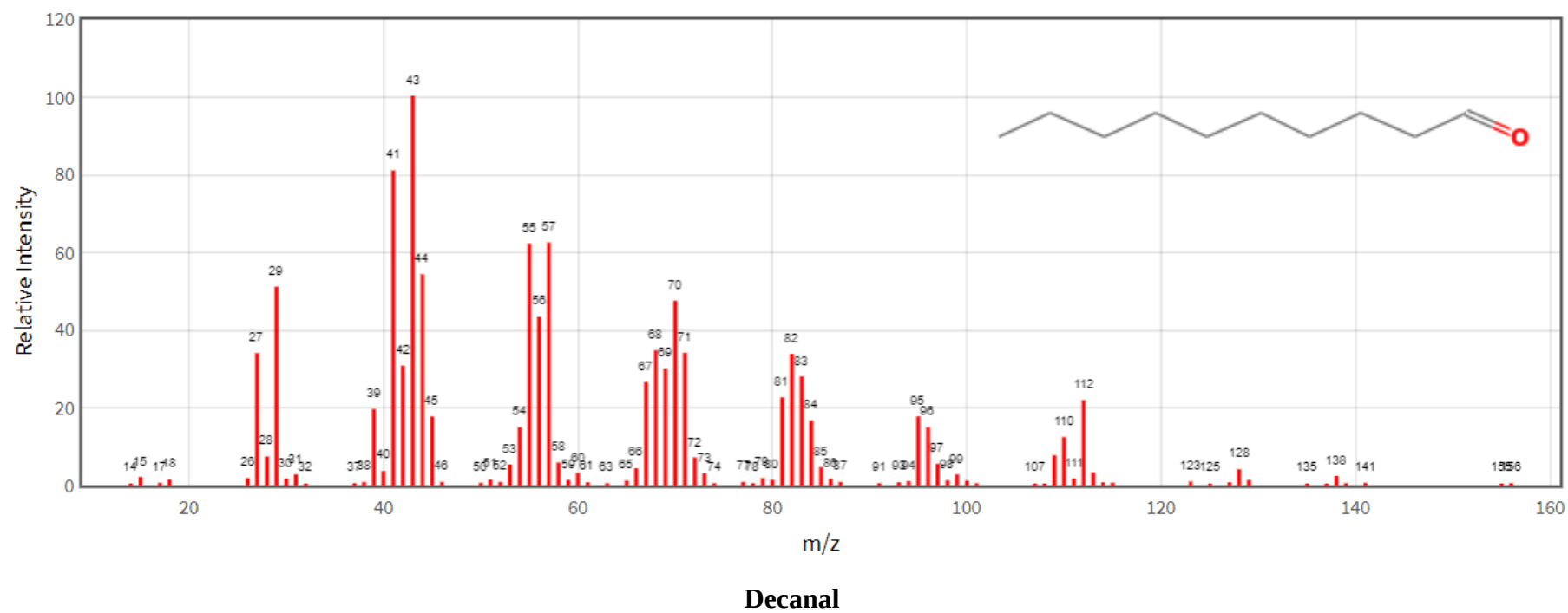


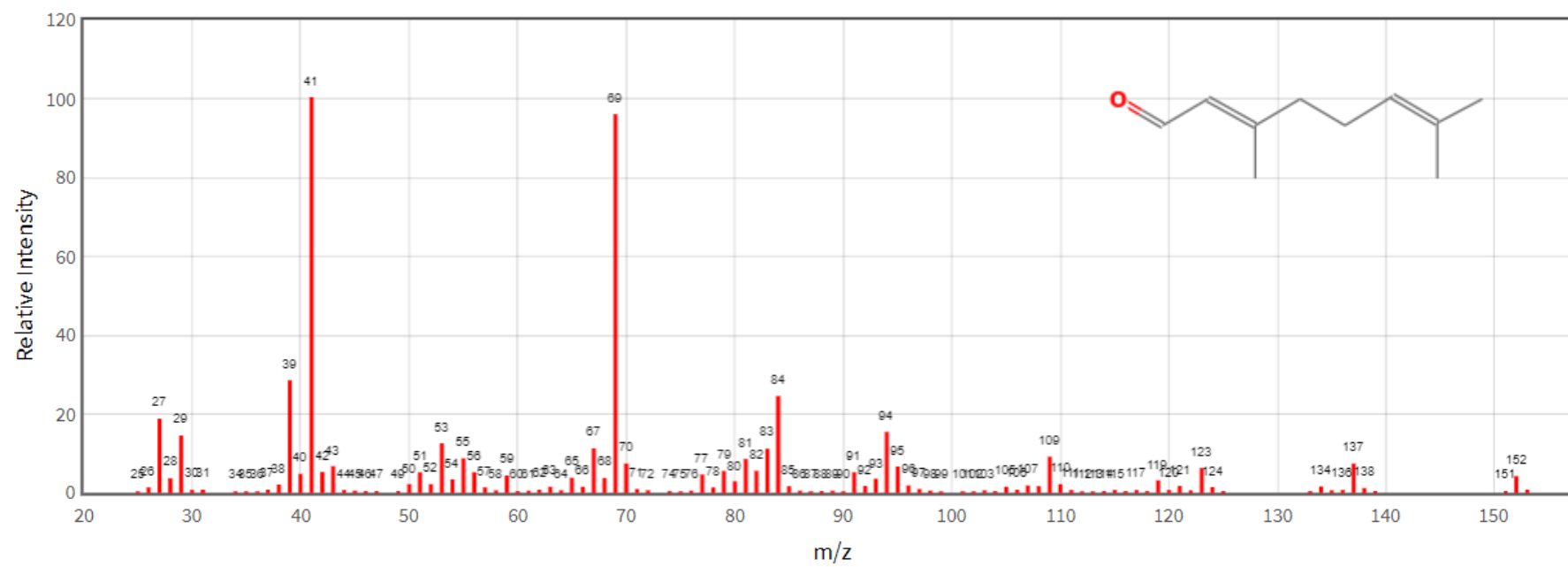
**3-Careno**

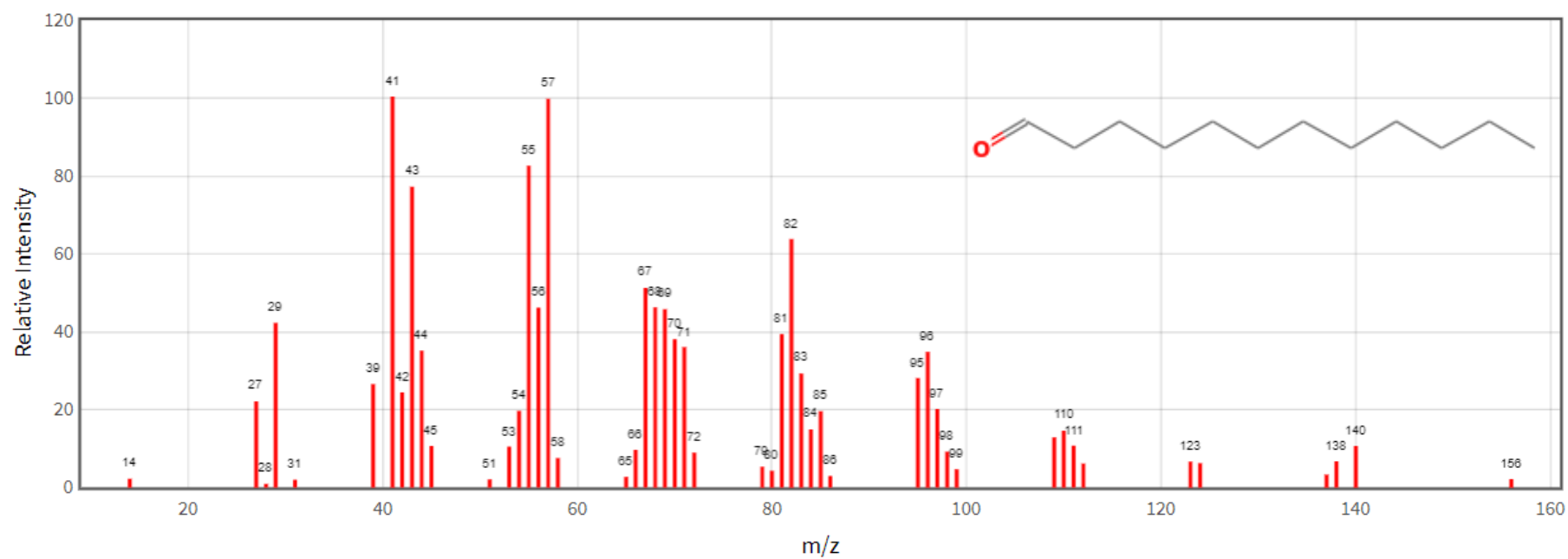
**D-Limoneno**



**Citronelal**



**Citral**

**Dodecanal**