

ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO E LEGALIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE GOIABA

ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA¹
RICARDO FIGUEIRA²
CARLOS DUCATTI³
WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO⁴

O objetivo deste trabalho foi quantificar o carbono do ciclo fotossintético C_3 em polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba comerciais por meio da técnica dos isótopos estáveis do carbono para identificar as bebidas em desacordo com a legislação brasileira. As análises isotópicas foram realizadas nos seguintes materiais: açúcares de cana, aditivos, bebidas fabricadas em laboratório e bebidas comerciais. Após o preparo, as amostras foram acondicionadas em cápsulas de estanho e inseridas no analisador elementar (EA 1108 - CHN - Fisons Elemental Analyzer) para determinar o enriquecimento isotópico relativo no Espectrômetro de Massa de Razões Isotópicas (IRMS) (Delta S Finnigan Mat). Para estimar o erro do método isotópico foram produzidos em laboratório sucos tropicais adoçados e néctares de acordo com os respectivos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ) e também bebidas adulteradas com quantidade de polpa abaixo do estabelecido pela legislação brasileira. Nessas bebidas, foi calculada a porcentagem teórica e determinada no IRMS a porcentagem prática de fonte C_3 . A diferença entre essas quantificações representou o erro do método. Para determinar a legalidade das bebidas comerciais foi calculado o Limite de Legalidade (LL) tendo como referência o PIQ de cada bebida. O LL forneceu a concentração mínima de fonte C_3 que uma bebida deve apresentar para ser considerada legal, perante a legislação brasileira. Dezoito marcas de bebidas não alcoólicas de goiaba foram analisadas. Quatro marcas foram classificadas como adulteradas. A técnica que utiliza os isótopos estáveis do carbono para verificar adulterações em bebidas permitiu identificar com segurança os produtos fraudados. O limite de legalidade foi uma importante inovação metodológica que possibilitou identificar as bebidas adulteradas.

PALAVRAS-CHAVE: PSIDIUM GUAJAVA, BEBIDA, ISÓTOPO, ADULTERAÇÃO, CARBONO-13, IRMS.

- 1 D.Sc. em Energia na Agricultura, Laboratório de Bebidas, Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu SP, Brasil (e-mail: andressa_nogueira@yahoo.com.br);
- 2 D.Sc. em Energia na Agricultura, Laboratório de Bebidas, Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu SP, Brasil (e-mail: ricardofigueira@hotmail.com);
- 3 D.Sc. em Física Aplicada, Centro de Isótopos Estáveis Ambientais, Instituto de Biociências, UNESP, Botucatu, SP, Brasil (e-mail: ducatti@ibb.unesp.br).
- 4 D.Sc. em Energia na Agricultura, Laboratório de Bebidas, Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu SP, Brasil (e-mail: venturini@fca.unesp.br).

1 INTRODUÇÃO

Apesar de tradicionalmente os brasileiros preferirem sucos preparados na hora do consumo, a urbanização aliada ao ritmo de vida acelerado abre espaço para sucos e néctares de frutas prontos para beber. Além disso, a tendência mundial de consumo de alimentos que oferecem saúde, conveniência, inovação, sabor e prazer favorece o crescimento do mercado de bebidas não alcoólicas (PIRILLO; SABIO, 2009). Nesse mercado promissor ocorre o acirramento da disputa entre os principais fabricantes de sucos do país. Isso gera concorrência e faz com que as empresas busquem reduzir os custos de produção, muitas vezes, através de práticas fraudulentas (JEZEK; SUHAJ, 2001). Os principais problemas de autenticidade são aqueles que surgem da substituição parcial ou integral da matéria-prima de origem por ingredientes mais baratos. Na fabricação de sucos tropicais adoçados e néctares, a adulteração pode ocorrer pela adição de polpa em quantidade inferior ao valor mínimo exigido por lei, uma vez que esta é a matéria-prima mais dispendiosa na elaboração desses produtos. Em bebidas nas quais a adição de açúcar de cana não é permitida, como é o caso das polpas, sucos tropicais não adoçados e néctares de baixa caloria, pode ocorrer acréscimo do mesmo.

Para detectar essas adulterações, a análise isotópica é citada como a mais sofisticada e específica, sendo amplamente usada na área de alimentos e bebidas (REID et al., 2006). A técnica dos isótopos estáveis tem sido usada rotineiramente no controle de qualidade dos processos industriais de bebidas e nas instituições de fiscalização como instrumento de autuação de produtos fraudados (KELLY, 2003).

A metodologia da razão isotópica do carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) torna-se extremamente útil quando a composição da bebida baseia-se na mistura de compostos produzidos a partir de plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 (goiaba, manga, pêssego, etc.) e C_4 (cana-de-açúcar, milho, sorgo, etc.). Os vegetais dos ciclos fotossintéticos C_3 apresentam valores de enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) entre -22,00 e -34,00 ‰. Já nos vegetais do ciclo fotossintético C_4 , o $\delta^{13}\text{C}$ varia de -9,00 a -16,00 ‰ (KOZIET et al., 1993; ROSSMANN, 2001). Dessa forma, as espécies C_3 e C_4 apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ distintos, que não se sobrepõem, sendo possível utilizar esses valores na determinação da fonte de carbono (OLIVEIRA et al., 2002). Tal diferença também é observada em seus respectivos produtos e derivados, sendo uma ferramenta importante na detecção de adulteração em alimentos e bebidas (ROSSMANN, 2001).

A maioria das técnicas isotópicas requer a utilização de um banco de dados oriundo de valores isotópicos das matérias-primas como referência de comparação, para estimar a composição dos produtos a serem analisados. A compilação de um banco de dados necessita de uma grande demanda de tempo e dinheiro, pois deve ser atualizado constantemente com o maior número possível de amostras (KELLY, 2003; ROSSMANN, 2001). Nesse sentido, a adoção de um padrão interno como referência isotópica de uma bebida tem importante aplicação na quantificação do carbono de origem C_3 e C_4 , eliminando a necessidade do banco de dados e diminuindo erros em função da variabilidade isotópica natural das matérias-primas (variedades, épocas de colheita, relevo, solo, entre outros) (KELLY, 2003; DONER, 1995). Para as bebidas não alcoólicas a base de frutas, os sólidos insolúveis podem ser utilizados como padrão interno. Já o açúcar de cana não apresenta referência interna. Em função disso, há a necessidade de se adotar um banco de dados de diversos tipos de açúcares usados na produção das bebidas (DONER, 1995).

O controle de qualidade das bebidas não alcoólicas fabricadas no Brasil é realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A legislação brasileira define suco tropical de goiaba (*Psidium guajava*, L.) como sendo a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da goiaba, por meio de processo tecnológico adequado (BRASIL, 2003). O suco tropical, quando adicionado de açúcar, deverá ser denominado “suco tropical”, acrescido do nome da fruta e da designação “adoçado”, podendo ser declarado no rótulo a expressão “suco pronto para beber”, “pronto para o consumo” ou expressões semelhantes (BRASIL,

2009). O Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) determina que o suco tropical não adoçado de goiaba deve apresentar teor de sólidos solúveis maior ou igual a 6 °Brix e ser produzido com pelo menos 50 % m/m de polpa da respectiva fruta. A versão adoçada da bebida deve conter teor de sólidos solúveis maior ou igual a 11 °Brix e pelo menos 45 % m/m de polpa (BRASIL, 2003).

Néctar de goiaba é a bebida não fermentada, obtida da dissolução, em água potável, da parte comestível da goiaba e açúcares, destinado ao consumo direto, podendo ser adicionada de ácidos. O PIQ determina que essa bebida deve ser elaborada com teor de sólidos solúveis maior ou igual a 10 °Brix e mínimo de 35 % m/m de polpa (BRASIL, 2003).

Polpa de fruta é o produto não fermentado, não concentrado, não diluído, obtido de frutos polposos, através de processo tecnológico adequado, com teor mínimo de sólidos totais proveniente da parte comestível do fruto. O PIQ da polpa de goiaba estabelece que o teor mínimo de sólidos solúveis deve ser de 7 °Brix (Brasil, 2000).

Com base nos parâmetros físicos e químicos estabelecidos nos PIQ das bebidas de goiaba (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais, ácido ascórbico e sólidos totais) não é possível quantificar as matérias-primas utilizadas na elaboração desses produtos sendo, portanto, ineficazes na detecção de fraudes. Com esse propósito a técnica dos isótopos estáveis de carbono tem sido utilizada para fundamentar as conclusões de várias publicações que tiveram como objetivo identificar a adulteração de bebidas não alcoólicas de diferentes frutas como laranja (QUEIROZ et al., 2007; QUEIROZ et al., 2009; FIGUEIRA et al., 2011a), maçã (FIGUEIRA et al., 2011b), maracujá (DINIZ, 2010), uva (FIGUEIRA et al., 2010a; FIGUEIRA et al., 2010b), pêssego (NOGUEIRA et al., 2011) e caju (FIGUEIRA et al., 2011c).

Os objetivos deste trabalho foram quantificar o carbono do ciclo fotossintético C₃ em polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba comerciais por meio da técnica dos isótopos estáveis do carbono e mensurar o limite de legalidade, baseado na legislação brasileira, para identificar as bebidas em desacordo com as normas do MAPA.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O método de diluição isotópica baseia-se na mistura de duas fontes isotopicamente diferentes, gerando um produto cuja composição reflete a contribuição isotópica dessas duas fontes, assim como a proporção relativa de cada uma delas (OLIVEIRA et al., 2002). Ao misturar polpa de goiaba (C₃) e açúcar de cana (C₄) para elaboração de um suco tropical adoçado e/ou néctar, a bebida terá valor isotópico intermediário entre as duas fontes, dependendo da proporção de cada uma delas.

A quantificação das fontes C₃ e C₄ pode ser obtida pelas Equações 1 e 2:

$$\delta a * A + \delta b * B = \delta p \quad (1)$$

$$A + B = 1 \quad (2)$$

Os símbolos das equações 1 e 2 significam: δa , δb e δp = enriquecimento isotópico relativo da fonte de carbono C₃, C₄ e do produto, respectivamente (adimensional); A e B = proporção relativa da fonte C₃ e C₄ no produto, respectivamente (adimensional). Portanto, δa representa o valor isotópico dos sólidos insolúveis (padrão-interno), δb representa o valor isotópico do açúcar de cana e δp o valor isotópico da bebida.

As análises isotópicas foram realizadas nos seguintes materiais: açúcares de cana, aditivos (ácido cítrico, ácido ascórbico, aroma idêntico ao natural de goiaba, acessulfame de potássio, benzoato de sódio e sucralose), bebidas fabricadas em laboratório (suco tropical adoçado e néctar) e bebidas comerciais (suco tropical adoçado, suco tropical não adoçado, néctar, néctar de baixa caloria e polpa).

As polpas (três amostras) e os aditivos (sete amostras) foram fornecidos por indústrias brasileiras produtoras de bebidas de frutas. Os açúcares de cana (19 amostras) foram doados por usinas sucroalcooleiras.

As bebidas comerciais foram adquiridas em triplicata, com o mesmo número de lote, em supermercados localizados no interior do Estado de São Paulo. Foram adquiridas duas marcas de suco tropical adoçado, quatro marcas de suco tropical não adoçado, cinco marcas de néctar e três marcas de néctar de baixa caloria.

2.1. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE ISOTÓPICA

As amostras sólidas de açúcares e aditivos foram moídas em moinho criogênico com nitrogênio líquido (Spex CertiPrep 6750 Freezer/Mill) durante três minutos na temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obter um material homogêneo e com textura fina ($\leq 65\ \mu\text{m}$). As amostras líquidas foram diluídas com água deionizada até a concentração de $10\text{ }^{\circ}\text{Brix}$. As amostras sólidas ($50\ \mu\text{g}$ a $60\ \mu\text{g}$) e as líquidas ($0,4\ \mu\text{L}$) foram posteriormente acondicionadas em cápsulas de estanho.

As bebidas produzidas em laboratório e as comerciais foram pipetadas ($0,4\ \mu\text{L}$) diretamente em cápsulas de estanho. Para obter os sólidos insolúveis presentes nessas bebidas foi utilizada a metodologia proposta por Rossmann et al. (1997). Os sólidos insolúveis ($500\ \mu\text{g}$ a $600\ \mu\text{g}$) foram acondicionados em cápsulas de estanho.

Após o preparo, as cápsulas foram inseridas no analisador elementar (EA 1108 - CHN - Fisons Elemental Analyzer) a 1020°C , liberando CO_2 . Esse gás foi comparado com o CO_2 padrão para determinar o enriquecimento isotópico relativo das amostras no Espectrômetro de Massa de Razões Isotópicas (IRMS) (Delta S Finnigan Mat) (Equação 3).

$$\delta^{\text{B}}\text{C}(\text{amostra}, \text{V-PDB}) = \left[\frac{(r_{\text{amostra}} - r_{\text{padrão}})}{r_{\text{padrão}}} \right] \quad (3)$$

Os símbolos da Equação 3 significam: $\delta^{13}\text{C}$ = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V-PDB (adimensional); r = razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão (adimensional).

2.2. ERRO DO MÉTODO

Para estimar o erro do método isotópico foram produzidos em laboratório sucos tropicais adoçados e néctares de acordo com os respectivos PIQ e também bebidas adulteradas com quantidade de polpa abaixo do estabelecido pela legislação brasileira.

Os sucos tropicais adoçados foram fabricados com $11\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ (*valor mínimo permitido – BRASIL, 2003*) e adição de 10, 15, 20 até 60 % m/m de polpa. Os néctares foram fabricados com $10\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ (*valor mínimo permitido – BRASIL, 2003*) e adição de 10, 15, 20 até 60 % m/m de polpa. Essas bebidas foram produzidas utilizando polpa de goiaba a $7\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ (*teor mínimo de sólidos solúveis da polpa de goiaba – BRASIL, 2000*).

As bebidas foram preparadas e analisadas conforme descrito no item 2.1. Com os resultados isotópicos foi possível calcular a porcentagem de fonte C_3 de forma prática (Equações 1 e 2).

A partir dos dados da fabricação dos sucos tropicais adoçados e néctares de laboratório também foi possível mensurar a porcentagem teórica de fonte C_3 (Equações 4 e 5).

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Água}} * M_{\text{Água}} = ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Bebidas}} * M_{\text{Bebida}} \quad (4)$$

$$\% C_3 = \frac{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}}}{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}}} * 100 \quad (5)$$

Os símbolos das Equações 4 e 5 representam: °Brix = teor de sólidos solúveis da polpa de goiaba (7 °Brix), do açúcar de cana (100 °Brix), da água (0 °Brix) e da bebida (suco tropical adoçado: 11 °Brix; néctar: 10 °Brix); M = massa da polpa, do açúcar, da água e da bebida.

A porcentagem teórica foi comparada com a porcentagem prática de fonte C₃. A diferença entre essas quantificações, em módulo, representou o erro do método.

2.3. COMPARAÇÃO DA PORCENTAGEM DE FONTE C₃ NAS BEBIDAS DE GOIABA PRODUZIDAS COM E SEM ADITIVOS

Para avaliar a influência dos aditivos na quantificação de fonte C₃ foram produzidas, em quintuplicata, bebidas com adição de aditivos e bebidas sem aditivos.

Os sucos tropicais adoçados foram fabricados com 11 °Brix e adição de 45 % m/m de polpa. Os sucos tropicais não adoçados foram produzidos com 6 °Brix e adição de 50 % m/m de polpa. Os néctares foram fabricados com 10 °Brix e adição de 35 % m/m de polpa. Os néctares de baixa caloria foram fabricados com adição de 35 % m/m de polpa. Todas as bebidas foram produzidas utilizando polpa de goiaba a 7 °Brix.

Os aditivos utilizados na produção dos sucos tropicais adoçados e dos néctares, bem como suas respectivas quantidades foram ácido ascórbico (0,05 g/100 mL), ácido cítrico (0,3 g/100 mL) e aroma idêntico ao natural de goiaba (0,03 g/100 mL). Para os sucos tropicais não adoçados foram usados ácido cítrico (0,3 g/100 mL) e benzoato de sódio (0,05 g/100 mL). Os aditivos adicionados aos néctares de baixa caloria são os mesmos que foram adicionados aos néctares, além dos edulcorantes acessulfame de potássio (0,04 g/100 mL) e sucralose (0,03 g/100 mL). As quantidades utilizadas foram informadas por indústrias produtoras de bebidas de frutas.

Após as análises isotópicas, foram calculadas as porcentagens de fonte C₃ (Equações 1 e 2) nas bebidas produzidas com e sem aditivos. Os valores obtidos foram comparados por meio de testes estatísticos.

2.4. DESENVOLVIMENTO DO LIMITE DE LEGALIDADE

O limite de legalidade fornece a concentração mínima de fonte C₃ que uma bebida deve apresentar para ser considerada legal, perante a legislação brasileira. O limite de legalidade é uma mensuração teórica da quantidade de fonte C₃ e utiliza como referência o PIQ específico para cada bebida.

Para calcular o limite de legalidade em sucos tropicais adoçados adotou-se como referência bebidas com 11; 11,5; 12 até 15 °Brix e 45 % m/m de polpa a 7 °Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Para néctares de goiaba foi adotado como referência bebidas com 10; 10,5; 11 até 14 °Brix e 35 % de polpa m/m a 7 °Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003).

A partir desses dados e utilizando as Equações 4 e 5 foi calculada a porcentagem de fonte C₃ mínima para cada bebida. Os valores obtidos foram relacionados com os respectivos teores de sólidos solúveis (°Brix) em um gráfico cartesiano. A curva resultante originou o limite de legalidade.

Com o objetivo de não penalizar os produtores de bebidas comerciais de goiaba, os valores calculados para o limite de legalidade dos sucos tropicais adoçados e néctares foram subtraídos do erro do método (média + desvio-padrão).

Sucos tropicais não adoçados, néctares de baixa caloria e polpas não podem conter açúcar de cana em sua composição (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009). Teoricamente deveriam apresentar 100 % de fonte C₃, independentemente do °Brix das amostras. Contudo, esse

valor raramente é obtido. As imprecisões que ocorrem durante a preparação e análise instrumental da bebida (erro do método) e a presença dos aditivos contribuem para reduzir a quantificação de fonte C_3 . Dessa forma, para as bebidas que não contém açúcar de cana foi adotado como limite de legalidade a porcentagem de fonte C_3 mensurada para as bebidas produzidas com aditivos, conforme o item 2.3.

2.5. DETERMINAÇÃO DA ADULTERAÇÃO NAS BEBIDAS COMERCIAIS DE GOIABA

Para calcular a porcentagem de fonte C_3 nas bebidas comerciais (Equações 1 e 2) foi utilizado o valor isotópico dos sólidos insolúveis em δa e o valor isotópico da bebida comercial em δp . Para as bebidas que contém açúcar de cana em suas formulações (sucos tropicais adoçados e néctares) foram usados o valor isotópico mais leve (-14,09 ‰) e o mais pesado (-12,62 ‰) dos açúcares de cana em δb (banco de dados). Para as bebidas comerciais que não contém açúcar de cana (suco tropical não adoçado, néctar de baixa caloria e polpa) (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009) foi adotado o valor de 0,00 ‰ em B.

As porcentagens de fonte C_3 das bebidas comerciais foram relacionadas com o °Brix das amostras e plotados em um gráfico cartesiano. Nesse mesmo gráfico, foram inseridos os valores do limite de legalidade descontado o erro do método. Quando a faixa de quantificação de fonte C_3 ficou acima ou se sobrepôs ao limite de legalidade, a bebida foi considerada legal. Caso a faixa tenha ficado abaixo deste limite, a bebida foi classificada como adulterada.

2.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas para comparar os diferentes tipos de açúcares de cana e também as bebidas produzidas sem e com aditivos. Nesses casos, foi aplicado Teste t ($\alpha = 0,05$) utilizando o software livre ASSISTAT (2011), versão 7.6 beta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISE ISOTÓPICA DOS AÇÚCARES DE CANA, ADITIVOS E BEBIDAS FABRICADAS EM LABORATÓRIO

Trabalhos publicados sobre análise isotópica em sucos de uva (FIGUEIRA et al. 2010a), néctares de uva (FIGUEIRA et al., 2010b) e de laranja (FIGUEIRA et al., 2011a) mostraram valor médio dos açúcares de cana de -13,11 ‰, igual ao encontrado no presente estudo (Tabela 1). Outras pesquisas realizadas com sucos e polpas de caju (FIGUEIRA et al. 2011c) e néctares de pêssego (NOGUEIRA et al., 2011) indicaram valores menores, respectivamente de -12,98 ‰ e -12,83 ‰. Essas variações podem ter ocorrido pelo fato dos açúcares de cana analisados nas diferentes pesquisas terem sido coletados em safras diferentes, em condições distintas de solo, clima e variedade de cana-de-açúcar, o que pode ter alterado a composição isotópica nas plantas de origem. Boutton (1996) informa que fatores ambientais (radiação solar, umidade e salinidade do solo, etc.) e biológicos (capacidade fotossintética, variação genética, competição, etc.) podem influenciar na composição isotópica de carbono nas plantas C_3 e C_4 . Essas observações reforçam a necessidade de atualização constante do banco de dados dos açúcares de cana.

Não houve diferença estatística entre os quatro tipos de açúcares de cana analisados (Tabela 1). Esse dado corrobora com o obtido por Figueira et al. (2011b).

TABELA 1. ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO RELATIVO ($\Delta^{13}\text{C}$) DOS AÇÚCARES DE CANA.

Açúcar	n	($\delta^{13}\text{C} * 1000$)
		Média \pm Desvio padrão (maior/ menor)
Cristal	9	-12,93a ¹ \pm 0,19 (-12,62/-13,17)
Refinado	5	-13,29a \pm 0,62 (-12,78/-14,09)
Líquido	2	-12,94a \pm 0,23 (-12,77/-13,10)
Líquido invertido	3	-13,38a \pm 0,42 (-13,00/-13,83)
Média geral \pm Desvio padrão		-13,10 \pm 0,40

¹Teste t ($\alpha = 0,05$)

Os valores do enriquecimento isotópico relativo do acessulfame de potássio ($-28,56 \pm 0,01 \text{‰}$), do benzoato de sódio ($-29,91 \pm 0,19 \text{‰}$) foram semelhantes aos das plantas com metabolismo fotossintético C_3 , enquanto que os valores isotópicos do ácido ascórbico ($-12,36 \pm 0,14 \text{‰}$) e do ácido cítrico ($-12,85 \pm 0,09 \text{‰}$) foram semelhantes aos mensurados em plantas C_4 . O aroma de goiaba ($-21,14 \pm 0,01 \text{‰}$) e a sucralose ($-18,49 \pm 0,05 \text{‰}$) tiveram valores intermediários entre as fontes C_3 e C_4 .

Os valores isotópicos do ácido ascórbico e do ácido cítrico foram próximos aos relatados por Figueira et al. (2011a) ($-12,17\text{‰}$ e $-13,45 \text{‰}$, respectivamente). O valor do benzoato de sódio foi semelhante ao encontrado por Figueira et al. (2011c) ($-29,46 \text{‰}$). Os valores do acessulfame de potássio e da sucralose corroboraram com os dados de Nogueira (2008) ($-28,31 \text{‰}$ e $-18,49 \text{‰}$, respectivamente). Não foram encontrados trabalhos que determinassem o valor isotópico de aroma de goiaba.

Como era esperado, os valores isotópicos dos sucos tropicais adoçados e néctares produzidos em laboratório ficaram mais leves (valores isotópicos mais negativos) à medida que se aumentou a porcentagem de polpa adicionada. Os valores isotópicos dos sólidos insolúveis não se alteraram em ambos os produtos, independentemente da quantidade de polpa (fonte C_3), confirmando seu uso como padrão interno (Tabela 2).

TABELA 2. ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO RELATIVO ($\Delta^{13}\text{C}$) DOS SUCOS TROPICAIS ADOÇADOS E NÉCTARES DE GOIABA PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO E DA FRAÇÃO SÓLIDOS INSOLÚVEIS.

Polpa (%) ¹	δ_p ($\delta^{13}\text{C} * 1000$)		δ_a ($\delta^{13}\text{C} * 1000$)	
	Bebidas	Desvio padrão	Sólidos insolúveis	Desvio padrão
Suco Tropical Adoçado				
10	-13,90	0,02	-29,86	0,02
15	-14,52	0,07	-29,95	0,11
20	-15,03	0,03	-29,59	0,11
25	-15,00	0,05	-30,00	0,03
30	-16,09	0,11	-29,54	0,00
35	-16,19	0,15	-29,87	0,13
40	-17,26	0,06	-29,91	0,07
45	-17,54	0,07	-29,38	0,05
50	-17,73	0,10	-29,92	0,02
55	-18,69	0,01	-29,66	0,15
60	-18,77	0,09	-30,02	0,00
Néctar				
10	-13,98	0,01	-29,33	0,03
15	-14,04	0,05	-29,93	0,12
20	-14,78	0,14	-29,44	0,06
25	-15,16	0,01	-30,08	0,10
30	-15,79	0,04	-29,70	0,12
35	-17,06	0,04	-29,42	0,08
40	-16,71	0,05	-29,82	0,09
45	-18,02	0,10	-29,50	0,08
50	-17,90	0,04	-29,88	0,03
55	-18,56	0,04	-29,77	0,03
60	-19,43	0,03	-29,45	0,09

¹porcentagem de polpa a 7º Brix

3.2. ERRO DO MÉTODO

Para calcular a quantidade prática de fonte C_3 nas bebidas produzidas em laboratório foram utilizados os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δ_a (Tabela 2), do açúcar de cana em δ_b (-12,67 ‰) e das bebidas produzidas em laboratório em δ_p (Tabela 2).

O erro do método para sucos tropicais adoçados foi de $1,48 \pm 0,86$ %. Para néctares o erro foi de $2,50 \pm 1,45$ % (Tabela 3). Somando a média dos erros com o desvio-padrão foi obtido os valores de 2,34 % para sucos tropicais adoçados e 3,95 % para néctares.

TABELA 3. COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS TEÓRICAS E PRÁTICAS DE FONTE C₃ EM SUCOS TROPICAIS ADOÇADOS E NÉCTARES DE GOIABA PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO

Polpa (%) ¹	C ₃ teórico (%)	C ₃ prático (%)	Erro (%) ²
Suco Tropical Adoçado			
10	6,36	7,16	0,79
15	9,55	10,71	1,16
20	12,73	13,95	1,22
25	15,91	13,44	2,46
30	19,09	20,27	1,18
35	22,27	20,47	1,81
40	25,45	26,62	1,17
45	28,64	29,14	0,51
50	31,82	29,33	2,48
55	35,00	35,43	0,43
60	38,18	35,16	3,02
Média			1,48
Desvio padrão			0,86
Néctar			
10	7,00	7,86	0,86
15	10,50	7,94	2,56
20	14,00	12,58	1,42
25	17,50	14,30	3,20
30	21,00	18,32	2,68
35	24,50	26,21	1,71
40	28,00	23,56	4,44
45	31,50	31,79	0,29
50	35,00	30,39	4,61
55	38,50	34,44	4,06
60	42,00	40,29	1,71
Média			2,50
Desvio padrão			1,45

¹porcentagem de polpa corrigida a 7 °Brix

²[porcentagem de fonte C₃ teórico – porcentagem de fonte C₃ prático]

3.3. COMPARAÇÃO DA PORCENTAGEM DE FONTE C₃ NAS BEBIDAS DE GOIABA PRODUZIDAS COM E SEM ADITIVOS

Comparando os resultados da quantificação de fonte C₃ entre sucos tropicais adoçados produzidos sem aditivos e com aditivos não foi observada diferença estatística. Néctares produzidos sem aditivos também não diferiram estatisticamente dos néctares fabricados com aditivos. A

pequena quantidade de aditivos com valor isotópico característico de planta C₄ adicionados aos sucos tropicais adoçados e néctares não foram suficientes para alterar a composição isotópica dessas bebidas. A quantidade relativa de carbono do aditivo não foi representativa em relação às quantidades de carbonos C₃ e C₄ das matérias primas.

Os sucos tropicais não adoçados produzidos sem aditivos não diferiram estatisticamente da versão com aditivos. Nessas bebidas foram utilizados dois tipos de aditivos: ácido cítrico e benzoato de sódio. Desses, somente o ácido cítrico apresentou valor isotópico de fonte C₄ (item 3.1). A pequena quantidade de ácido cítrico adicionada não foi representativa quando comparada às quantidades de carbonos das matérias primas C₃ e C₄.

Os néctares de baixa caloria produzidos sem aditivos diferiram estatisticamente dos produzidos com aditivos. Ao contrário dos sucos tropicais não adoçados, os néctares de baixa caloria foram elaborados com maior quantidade de aditivos com valor isotópico característico de planta C₄ (ácido ascórbico e ácido cítrico), além daqueles com valores isotópicos intermediários entre as fontes C₃ e C₄ (aroma de goiaba e sucralose), conforme comentado no item 3.1. Neste caso a quantidade relativa de carbono dos aditivos foi significativa quando comparada à quantidade de carbono das matérias-primas.

As conclusões obtidas para as bebidas de goiaba referentes à comparação entre produtos fabricados sem e com aditivos foram anteriormente relatados por diferentes autores que realizaram análise isotópica em bebidas de maracujá (DINIZ, 2010), uva (FIGUEIRA et al., 2010b), laranja (FIGUEIRA et al., 2011a), e pêssego (NOGUEIRA et al., 2011).

TABELA 4. COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA ENTRE BEBIDAS DE GOIABA FABRICADAS SEM E COM ADITIVOS.

Bebida	Aditivo	C ₃ ± Desvio padrão (%)
Suco Topical Adoçado	- ¹	26,75 ± 1,75 a
	+ ²	25,68 ± 1,97 a
Néctares	-	21,58 ± 2,37 a
	+	23,00 ± 0,15 a
Suco Topical não Adoçado	-	97,11 ± 0,61 a
	+	96,45 ± 0,69 a
Néctares de baixa caloria	-	97,36 ± 1,75 a
	+	90,80 ± 1,90 b

¹Ausência de aditivos

²Presença de aditivos

³Teste t para amostras pareadas (α = 0,05)

3.4. LIMITE DE LEGALIDADE PARA POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA

Para os sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba, o limite de legalidade foi obtido de acordo com o balanço de massa mostrado na Tabela 5.

Os valores do limite de legalidade foram subtraídos do erro do método (média + desvio-padrão), obtidos no item 3.2. Para suco tropical adoçado o valor total do erro do método foi de 2,34 % e para néctares foi de 3,95 %.

TABELA 5. BALANÇO DE MASSA (TEÓRICO) PARA OBTENÇÃO DO LIMITE DE LEGALIDADE EM SUCOS TROPICAIS ADOÇADOS E NÉCTARES DE GOIABA.

Polpa		Açúcar		Água		Bebida		LL (%C ₃) ¹	LL – Erro (%) ²	
%	°Brix	g	°Brix	g	°Brix	g	°Brix			g
Suco Tropical Adoçado										
45	7	112,5	100	19,63	0	117,88	11,0	250	28,64	26,30
45	7	112,5	100	20,88	0	116,63	11,5	250	27,39	25,05
45	7	112,5	100	22,13	0	115,38	12,0	250	26,25	23,91
45	7	112,5	100	23,38	0	114,13	12,5	250	25,20	22,86
45	7	112,5	100	24,63	0	112,88	13,0	250	24,23	21,89
45	7	112,5	100	25,88	0	111,63	13,5	250	23,33	20,99
45	7	112,5	100	27,13	0	110,38	14,0	250	22,50	20,16
45	7	112,5	100	28,38	0	109,13	14,5	250	21,72	19,38
45	7	112,5	100	29,63	0	107,88	15,0	250	21,00	18,66
Néctar										
35	7	87,5	100	18,88	0	143,63	10,0	250	24,50	20,55
35	7	87,5	100	20,13	0	142,38	10,5	250	23,33	19,38
35	7	87,5	100	21,38	0	141,13	11,0	250	22,27	18,32
35	7	87,5	100	22,63	0	139,88	11,5	250	21,30	17,35
35	7	87,5	100	23,88	0	138,63	12,0	250	20,42	16,47
35	7	87,5	100	25,13	0	137,38	12,5	250	19,60	15,65
35	7	87,5	100	26,38	0	136,13	13,0	250	18,85	14,90
35	7	87,5	100	27,63	0	134,88	13,5	250	18,15	14,20
35	7	87,5	100	28,88	0	133,63	14,0	250	17,50	13,55

¹Limite de Legalidade

²Limite de Legalidade – Erro do método (suco tropical adoçado = 2,34 %; néctar = 3,95 %)

Os sucos tropicais não adoçados e os néctares de baixa caloria não podem conter açúcar de cana em suas composições (BRASIL, 2003; BRASIL, 2009). Portanto, a quantificação de fonte C₃ nessas bebidas deveria ser de 100 %, independentemente do seu °Brix. Porém, como verificado no item 3.3, a porcentagem de fonte C₃ nesses produtos ficou abaixo do esperado. Além disso, nos néctares de baixa caloria, houve diferença estatística entre a quantificação de fonte C₃ das bebidas produzidas sem e com aditivos. Por isso, o limite de legalidade para ambas as bebidas foi definido como a porcentagem de fonte C₃ mensurada para os produtos produzidos com aditivos, subtraída do desvio-padrão (sucos tropicais não adoçados: 96,45 – 0,69 = 95,76 %; néctares de baixa caloria: 90,80 – 1,90 = 88,90 %). As polpas de goiaba foram analisadas isotopicamente como se fossem sucos tropicais não adoçados.

3.5. ANÁLISE ISOTÓPICA E DETERMINAÇÃO DA ADULTERAÇÃO NAS BEBIDAS COMERCIAIS DE GOIABA

O PIQ estabelece teores de sólidos solúveis mínimos para as bebidas comerciais de goiaba (11 °Brix para suco tropical adoçado, 10 °Brix para néctar, 6 °Brix para suco tropical não adoçado e 7 °Brix para polpa). Néctar de baixa caloria não apresenta teor mínimo de sólidos solúveis, mas a legislação estabelece que essa bebida deve ser produzida com, pelo menos, 35 % m/m de polpa de goiaba a 7 °Brix. Utilizando essas informações e sabendo que não é permitida a adição de açúcar foi possível calcular, por meio da Equação 4, o teor mínimo de sólidos solúveis (2,45 °Brix). Levando em consideração somente os teores de sólidos solúveis fixados nos PIQ dos produtos anteriormente citados, pode-se afirmar que todas as bebidas de goiaba analisadas neste trabalho estavam em conformidade com a legislação brasileira (Tabelas 6 e 7).

Para calcular a porcentagem de fonte C_3 nas bebidas comerciais (Equações 1 e 2), foi utilizado o valor isotópico dos sólidos insolúveis em δ_a e o valor isotópico da bebida comercial em δ_p (Tabelas 6 e 7). Para as bebidas que contêm açúcar de cana em suas formulações (sucos tropicais adoçados e néctares – Tabela 6) foram usados o valor isotópico mais leve (-14,09 ‰) e o mais pesado (-12,62 ‰) dos açúcares de cana em δ_b (banco de dados - Tabela 1). Para as bebidas que não contêm açúcar de cana (suco tropical não adoçado, néctar de baixa caloria e polpa - Tabela 7) foi adotado o valor de 0,00 ‰ em B.

TABELA 6. ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO RELATIVO ($\Delta^{13}C$) E PORCENTAGEM DE FONTE C_3 DOS SUCOS TROPICAIS ADOÇADOS E NÉCTARES DE GOIABA COMERCIAIS E DA FRAÇÃO SÓLIDOS INSOLÚVEIS.

Nº	°Brix	δ_a ($\delta^{13}C * 1000$)		δ_p ($\delta^{13}C * 1000$)		C_3 Mínima (%) ¹	C_3 Máxima (%) ²
		Sólidos insolúveis	Desvio padrão	Bebida comercial	Desvio padrão		
Suco tropical adoçado							
160	12,70	-29,74	0,14	-16,93	0,14	18,15	25,18
161	12,30	-30,06	0,05	-16,64	0,04	15,97	23,05
Néctar							
14	13,50	-29,26	0,05	-16,44	0,17	15,49	22,96
15	13,10	-29,67	0,14	-15,92	0,07	11,75	19,35
154	12,07	-31,38	0,10	-17,54	0,06	19,95	26,23
155	12,55	-30,12	0,10	-18,19	0,11	25,58	31,83
156	12,03	-29,47	0,02	-17,49	0,01	22,11	28,90

¹Porcentagem de fonte C_3 quando $\delta_b = -14,09$ ‰.

²Porcentagem de fonte C_3 quando $\delta_b = -12,62$ ‰.

Não foram encontrados trabalhos com bebidas não alcoólicas a base de goiaba que relatassem os valores isotópicos desses produtos. Por isso, os resultados desse trabalho foram comparados com pesquisas que também utilizaram a técnica dos isótopos estáveis do carbono para verificar adulterações em bebidas não alcoólicas a base de frutas.

Das três marcas comerciais de suco tropical adoçado, uma foi classificada como ilegal (amostra 161), pois apresentou toda sua faixa de quantificação de fonte C_3 abaixo do limite de legalidade (LL - Erro) (Figura 1). Diniz (2010) realizou um estudo onde foi aplicada a técnica dos isótopos estáveis do carbono para verificar a autenticidade em sucos tropicais adoçados de maracujá comercializados no Brasil. Nesse trabalho foram analisadas 10 marcas sendo duas consideradas adulteradas.

TABELA 7. ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO RELATIVO ($\Delta^{13}\text{C}$) E PORCENTAGEM DE FONTE C_3 DAS POLPAS, SUCOS TROPICAIS NÃO ADOÇADOS E NÉCTARES DE BAIXA CALORIA DE GOIABA COMERCIAIS E DA FRAÇÃO SÓLIDOS INSOLÚVEIS

Nº	°Brix	δ_a ($\delta^{13}\text{C} * 1000$)		δ_p ($\delta^{13}\text{C} * 1000$)		C_3 (%) ¹
		Sólidos insolúveis	Desvio padrão	Bebida comercial	Desvio padrão	
Suco tropical não adoçado						
162	6,9	-30,21	0,11	-28,97	0,17	95,90
163	6,6	-30,27	0,20	-28,62	0,06	94,55
164	6,4	-29,31	0,19	-28,56	0,05	97,44
165	6,8	-30,72	0,09	-28,40	0,01	92,45
Polpa						
1	10,25	-30,02	0,18	-29,16	0,06	97,14
83	9,00	-28,74	0,09	-28,79	0,14	100,17
84	8,73	-29,95	0,06	-29,17	0,02	97,40
Néctar de baixa caloria						
157	3,47	-28,91	0,08	-23,62	0,02	81,70
158	4,73	-29,92	0,11	-28,28	0,05	94,52
159	3,63	-29,80	0,03	-27,55	0,04	92,45

¹Porcentagem de fonte C_3 quando B = 0,00 %

FIGURA 1. LEGALIDADE DE SUCOS TROPICAIS ADOÇADOS COMERCIAIS.

Todas as marcas de néctares de goiaba estavam acima do limite de legalidade (LL - Erro) e, portanto, em acordo com o estabelecido pela legislação brasileira (Figura 2). Pesquisas realizadas com néctares de maçã (FIGUEIRA, 2008), maracujá (DINIZ, 2010), uva (FIGUEIRA et al., 2010b) e laranja (FIGUEIRA et al., 2011a) também utilizaram a técnica dos isótopos estáveis do carbono para verificar a autenticidade dessas bebidas. Nas referências citadas, todas as marcas de néctares estavam em acordo com a legislação brasileira.

FIGURA 2. LEGALIDADE DE NÉCTARES DE GOIABA COMERCIAIS.

Das quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, duas (amostras 162 e 164) ficaram acima do limite de legalidade e, por isso, em acordo com a legislação brasileira que proíbe a adição de açúcar de cana nessa bebida. As outras duas (amostras 163 e 165) ficaram abaixo do limite de legalidade, sendo classificadas como ilegais. Para as polpas (amostras 1, 83 e 84), todas respeitaram as determinações do MAPA (Figura 3). No estudo de Diniz (2010) com bebidas não alcoólicas a base de maracujá foram analisadas duas marcas de suco tropical não adoçado e duas de polpa. Todas as amostras apresentaram açúcar de cana em sua composição.

Das três marcas de néctares de goiaba de baixa caloria, somente a amostra 157 foi considerada ilegal (Figura 4). Figueira et al. (2010b) realizaram um estudo onde foi aplicada a técnica dos isótopos estáveis do carbono para verificar a autenticidade em néctares de uva de baixa caloria comercializados no Brasil. Nesse trabalho foram analisadas 6 marcas sendo uma considerada adulterada.

4 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram analisadas 18 marcas de bebidas não alcoólicas de goiaba. No que diz respeito aos teores de sólidos solúveis, todas as bebidas analisadas estão em conformidade com a legislação brasileira. Porém, a análise isotópica do carbono indicou que quatro bebidas comerciais estavam adulteradas. Essa observação corrobora com os resultados encontrados na literatura que relata a ineficiência dos parâmetros físicos e químicos no controle de qualidade das bebidas não alcoólicas a base de fruta.

A técnica que utiliza os isótopos estáveis do carbono para verificar adulterações em bebidas não alcoólicas a base de frutas tem sido utilizada para fundamentar as conclusões de várias publicações. Nesse estudo o método também se mostrou eficiente para mensurar a quantidade de fonte C₃ nas bebidas comerciais de goiaba, permitindo identificar com segurança os produtos fraudados.

**FIGURA 3. LEGALIDADE DE SUCOS TROPICAIS NÃO ADOÇADOS E
POLPAS DE GOIABA COMERCIAIS.**

FIGURA 4. LEGALIDADE DE NÉCTARES DE BAIXA CALORIA DE GOIABA COMERCIAIS.

Mesmo com um pequeno número de amostras analisadas foram encontradas bebidas adulteradas. Este fato demonstra a necessidade de maior controle por parte do MAPA nesse setor do agronegócio.

As bebidas não alcoólicas de goiaba apresentam PIQ próprio, o que gerou limites de legalidade específicos para cada produto. O limite de legalidade calculado conforme as normas estabelecidas pelo MAPA foi uma importante inovação metodológica que possibilitou identificar a adulteração em bebidas.

CARBON ISOTOPE ANALYSIS AND LEGALITY IN GUAVA COMMERCIAL PULPS, TROPICAL JUICES AND NECTARS

ABSTRAT

The aim of this study was to quantify the carbon of C_3 photosynthetic cycle in guava commercial pulps, tropical juices and nectars through the carbon stable isotope technique to identify the beverages at odds with Brazilian law. The isotope analyzes were performed in the following materials: cane sugar, additives, laboratory-fabricated beverages and commercial beverages. After preparation, the samples were packed in tin capsules and inserted into the elemental analyzer (EA 1108 - CHN - Fisons Elemental Analyzer) to determine the relative isotope enrichment in Isotopic Ratios Mass Spectrometer (IRMS) (Delta S Finnigan Mat). To estimate the error of the isotope method were produced in laboratory sweetened tropical juices and nectars according to their Identity and Quality Pattern (PIQ) and also adulterated beverages with amount of pulp below of the established by Brazilian law. In these beverages was measured the theoretical percentage and determined in IRMS the practical percentage of C_3 source. The difference between these measurements represented the error of the method. To determine the legality of commercial beverages was measured the Legal Limit (LL) according to the PIQ of each beverage. The LL provided the minimum concentration of C_3 source that a beverage must contain to be considered legal by the Brazilian legislation. Eighteen brands of guava non-alcoholic beverages were analyzed. Four brands were classified as adulterated. The technique that uses carbon stable isotopes to check adulteration in beverages allowed identifying with security the fraudulent products. The legal limit was an important methodological innovation that made it possible to identify adulterated beverages.

KEYWORDS: *PSIDIUM GUAJAVA, BEVERAGE, ISOTOPE, ADULTERATION, CARBON-13, IRMS.*

REFERÊNCIAS

- 1 ASSISTAT. **Assistência estatística por prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva**: versão 7.6 beta. Campina Grande: DEAG-CTRN-UFCG, 2011.
- 2 BOUTTON, T.W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: BOUTTON, T.W.; YAMASAKI, S. **Mass spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. chap. 2, p. 47-82.
- 3 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 1, de 07 de janeiro de 2000. Aprova o Regulamento Técnico Geral para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Polpa de Fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 05 jan. 2015.
- 4 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 12, de 04 de setembro de 2003. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade Gerais para Suco Tropical e Néctar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/>>

- 5 sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>. Acesso em: 05 jan. 2015.
- 6 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto n. 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei n. 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Disponível em: <[http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=](http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271)
- 7 [visualizar&id=20271](http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271)>. Acesso em: 05 jan. 2015.
- 8 DINIZ, A.P.C. **Aplicação da razão isotópica do carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) para detecção de adulteração em bebidas a base de maracujá - *Passiflora edulis* Sims. f. *flavicarpa* Deg.** 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.
- 9 DONER, L.W. Application of natural variations in $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios to detect adulteration of orange, lemon, and apple juices. In: NAGY, S.; ATTAWAY, J. A.; RHODES, M.E. **Adulteration of Fruit Juice Beverage**. 2. ed. New York: Marcel Decker, 1995. cap. 7, p. 125-138.
- 10 FIGUEIRA, R.; NOGUEIRA, A.M.P.; VENTURINI FILHO, W.G.; DUCATTI, C.;
- 11 MISCHAN, M.M. Método de análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e quantificação da percentagem de fonte C_3 em sucos de uva comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 147-155, 2010a.
- 12 FIGUEIRA, R.; NOGUEIRA, A.M.P.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G.; MISCHAN, M.M. Análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e legalidade em néctares de uva. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 233-246, 2010b.
- 13 FIGUEIRA, R.; NOGUEIRA, A.M.P.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G.; MISCHAN, M.M.; SILVA, E.T. Método de análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e limite de legalidade em néctar de laranja. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 211-219, 2011a.
- 14 FIGUEIRA, R.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G.; NOGUEIRA, A.M.P. Isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$) of pulpy whole apple juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 660-665, 2011b.
- 15 FIGUEIRA, R.; NOGUEIRA, A.M.P.; VENTURINI FILHO, W.G.; DUCATTI, C.; MISCHAN, M.M. Análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e legalidade em suco e polpa de caju. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 4, p. 317-324, 2011c.
- 16 JEZEK, J.; SUHAJ, M. Application of capillary isotachopheresis for fruit juice. **Journal of Chromatography A**, Bratislava, v. 17, n. 1-2, p. 185-189, 2001.
- 17 KELLY, S.D. Using stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in food authentication and traceability. In: LEES, M. **Food authenticity and traceability**. London: Woodhead, 2003. chap. 7, p. 156-183.
- 18 KOZIET, J.; ROSSMANN, A.; MARTIN, G.J. Determination of the ^{13}C contents of sugars of fruit and vegetables juices: inter-comparison study. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 271, p. 31-38, 1993.
- 19 NOGUEIRA, A.M.P. **Análise isotópica da variabilidade natural do carbono-13 e avaliação energética em néctares de pêssego - *Prunus persica* (L.) Batsch**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.
- 20 NOGUEIRA, A.M.P.; FIGUEIRA, R.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G. Análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) para detecção de adulteração em néctares de pêssego. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 2, p. 115-124, 2011.
- 21 OLIVEIRA, A.C.B. et al. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 285-288, 2002.
- 22 PIRILLO, C.P.; SABIO, R.P. 100% suco: nem tudo é suco nas bebidas de frutas. **Hortifruti Brasil**, Piracicaba, v. 8, n. 81, p. 6-13, 2009.
- 23 QUEIROZ, E.C.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G.; SILVA, E.T.; NOJIMOTO, T. Quantificação de açúcar de cana em suco de laranja através de análise isotópica do carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$). **Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 4, p. 278-284, 2007.
- 24 QUEIROZ, E.C.; DUCATTI, C.; VENTURINI FILHO, W.G.; SILVA, E.T.; NOJIMOTO, T. Determinação da razão isotópica ^{13}C em bebidas comerciais a base de laranja. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 4, p. 1085-1094, 2009.
- 25 REID, L.M.; O'DONNELL, C.P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, n. 7, p. 344-353, 2006.

- 26 ROSSMANN, A.; KOZIET, J.; MARTIN, G.J.; DENNIS, M.J. Determination of the carbon-13 content of sugars and pulp from fruit juices by isotope-ratio mass spectrometry (internal reference method). A European interlaboratory comparison. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 340, p. 21-29, 1997.
- 27 ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. **Food Reviews International**, New York, v. 17, p. 347-81, 2001.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – processo nº 2009/53974-7) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).