

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**ANÁLISE ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$), FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE
BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS DE MANGA (*Mangifera indica*, L.) E DE
GOIABA (*Psidium guajava*, L.)**

ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor em
Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Março – 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**ANÁLISE ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$), FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE
BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS DE MANGA (*Mangifera indica*, L.) E DE
GOIABA (*Psidium guajava*, L.)**

ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

Orientador: Prof. Dr. Waldemar Gastoni Venturini Filho

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor em
Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Março – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

N778a Nogueira, Andressa Milene Parente, 1982-
Análise isotópica ($\delta^{13}C$), físico-química e energética de bebidas não-alcoólicas de manga (*Mangifera Indica*, L.) e de goiaba (*Psidium Guajava*, L.) / Andressa Milene Parente Nogueira. - Botucatu : [s.n.], 2012
xiv, 135 f. : il., color., gráfs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2012
Orientador: Waldemar Gastoni Venturini Filho
Inclui bibliografia

1. Polpas. 2. Sucos tropicais. 3. Néctares. 4. Legislação. 4. Adulteração. 5. Isótopo. I. Venturini Filho, Waldemar Gastoni. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "ANÁLISE ISOTÓPICA, FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE
BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS DE MANGA (*Mangifera indica*, L.) E DE
GOIABA (*Psidium guajava*, L.)"

ALUNA: ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO



PROF. DR. CARLOS DUCATTI



PROF. DR. RICARDO FIGUEIRA



PROFA. DRA. LEA SILVIA SANT'ANA



PROF. DR. ANDRÉ RICARDO ALCARDE

Data da Realização: 21 de março de 2012.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE EQUAÇÕES.....	XIII
RESUMO.....	1
SUMMARY.....	3
CAPÍTULO I.....	5
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	6
1.1. INTRODUÇÃO.....	6
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
1.2.1. Isótopos estáveis ambientais.....	8
1.2.2. Plantas dos ciclos fotossintéticos C ₃ e C ₄	11
1.2.3. Diluição isotópica.....	13
1.2.4. Legislação sobre polpas, sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba e bebidas <i>light</i>	13
1.2.4.1. Polpa.....	14
1.2.4.2. Suco tropical.....	15
1.2.4.3. Néctar.....	16
1.2.4.4. Bebida de baixa caloria (<i>light</i>).....	17
1.3. REFERÊNCIAS.....	17
CAPÍTULO II.....	22
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$) E AUTENTICIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA.....	23
RESUMO.....	23
SUMMARY.....	24
2.1. INTRODUÇÃO.....	24
2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
2.2.1. Amostras.....	27

2.2.2. Métodos.....	28
2.2.2.1. Produção de sucos tropicais adoçados e néctares de manga em laboratório para quantificação teórica de fonte C ₃	28
2.2.2.2. Preparo e análise isotópica das amostras.....	29
2.2.2.3. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C ₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório.....	30
2.2.2.4. Comparação da mensuração de fonte C ₃ entre sucos tropicais e néctares de manga produzidos sem e com aditivos.....	31
2.2.2.5. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de manga.....	32
2.2.2.6. Determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de manga.....	32
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
2.3.1. Análise isotópica dos açúcares de cana e dos aditivos.....	33
2.3.2. Análise isotópica e definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C ₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório.....	34
2.3.3. Comparação da mensuração de fonte C ₃ entre sucos tropicais e néctares de manga produzidos sem e com aditivos.....	39
2.3.4. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de manga.....	40
2.3.5. Análise isotópica e determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de manga.....	42
2.4. CONCLUSÕES.....	46
2.5. AGRADECIMENTOS.....	47
2.6. REFERÊNCIAS.....	47
CAPÍTULO III.....	51
ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO E LEGALIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA.....	52

RESUMO.....	52
SUMMARY.....	53
3.1. INTRODUÇÃO.....	54
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	56
3.2.1. Amostras.....	56
3.2.2. Métodos.....	57
3.2.2.1. Produção de sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba em laboratório para quantificação teórica de fonte C ₃	57
3.2.2.2. Preparo e análise isotópica das amostras.....	58
3.2.2.3. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C ₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório.....	60
3.2.2.4. Comparação da mensuração de fonte C ₃ entre sucos tropicais e néctares de goiaba produzidos sem e com aditivos.....	60
3.2.2.5. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba.....	61
3.2.2.6. Determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba.....	61
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.3.1. Análise isotópica dos açúcares de cana e dos aditivos.....	62
3.3.2. Análise isotópica e definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C ₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório.....	64
3.3.3. Comparação da mensuração de fonte C ₃ entre sucos tropicais e néctares de goiaba produzidos sem e com aditivos.....	68
3.3.4. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba.....	69
3.3.5. Análise isotópica e determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba.....	70
3.4. CONCLUSÕES.....	74

3.5. AGRADECIMENTOS.....	74
3.6. REFERÊNCIAS.....	74
CAPÍTULO IV.....	78
ESTUDO COMPARATIVO: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE MANGA.....	79
RESUMO.....	79
SUMMARY.....	79
4.1. INTRODUÇÃO.....	80
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	82
4.2.1. Amostras.....	82
4.2.2. Análises físico-químicas.....	82
4.2.2.1. Sólidos solúveis em °Brix (SS).....	83
4.2.2.2. Potencial hidrogeniônico (pH).....	83
4.2.2.3. Acidez total em ácido cítrico (AT).....	83
4.2.2.4. <i>Ratio</i>	83
4.2.2.5. Açúcares totais (AçT).....	84
4.2.2.6. Sólidos totais (ST).....	85
4.2.3. Análise estatística.....	86
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.4. CONCLUSÕES.....	92
4.5. AGRADECIMENTOS.....	92
4.6. REFERÊNCIAS.....	93
CAPÍTULO V.....	95
AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE GOIABA QUANTO À ADEQUAÇÃO AOS PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE ESTABELECIDOS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	96
RESUMO.....	96
SUMMARY.....	96

5.1. INTRODUÇÃO.....	97
5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	99
5.2.1. Amostras.....	99
5.2.2. Análises físico-químicas.....	99
5.2.2.1. Sólidos solúveis em °Brix (SS).....	99
5.2.2.2. Potencial hidrogeniônico (pH).....	99
5.2.2.3. Acidez total em ácido cítrico (AT).....	100
5.2.2.4. Açúcares totais (AçT).....	100
5.2.2.5. Ácido ascórbico (AA).....	101
5.2.2.6. Sólidos totais (ST).....	102
5.2.3. Análise estatística.....	103
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.4. CONCLUSÕES.....	109
5.5. AGRADECIMENTOS.....	109
5.6. REFERÊNCIAS.....	110
CAPÍTULO VI.....	113
TEORES DE NUTRIENTES, VALORES ENERGÉTICOS E LEGALIDADE DE BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS COMERCIAIS DE MANGA E DE GOIABA....	114
RESUMO.....	114
SUMMARY.....	115
6.1. INTRODUÇÃO.....	115
6.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	119
6.2.1. Amostras.....	119
6.2.2. Métodos.....	120
6.2.2.1. Teores de nutrientes (%).....	120
6.2.2.2. Valor energético (kcal e kJ).....	120
6.2.2.3. Comparação entre os rótulos das bebidas comerciais e a legislação brasileira.....	121
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	121
6.3.1. Bebidas de manga.....	121

6.3.2. Bebidas de goiaba.....	125
6.4. CONCLUSÕES.....	130
6.5. AGRADECIMENTOS.....	131
6.6. REFERÊNCIAS.....	131
CAPÍTULO VII.....	133
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	134

LISTA DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO I.....	5
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	6
Tabela 1.1. Padrão de Identidade e Qualidade para polpa de manga.....	15
Tabela 1.2. Padrão de Identidade e Qualidade para polpa de goiaba.....	15
Tabela 1.3. Padrão de Identidade e Qualidade para suco tropical de manga.....	15
Tabela 1.4. Padrão de Identidade e Qualidade para suco tropical de goiaba.....	16
Tabela 1.5. Padrão de Identidade e Qualidade para néctar de manga.....	16
Tabela 1.6. Padrão de Identidade e Qualidade para néctar de goiaba.....	17
CAPÍTULO II.....	22
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$) E AUTENTICIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA.....	23
Tabela 2.1. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos açúcares de cana. Banco de dados para δb	34
Tabela 2.2. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório (δp) e das suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (δa).....	36
Tabela 2.3. Comparação entre os valores teóricos (balanço de massa de sólidos solúveis) e práticos (mensurados no IRMS) de fonte C_3 nos dois diferentes parâmetros de δp em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório.....	38
Tabela 2.4. Balanço de massa (teórico) para obtenção do limite de legalidade para sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga.....	41
Tabela 2.5. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das polpas, sucos tropicais e néctares de manga e dos seus respectivos sólidos insolúveis.....	43
CAPÍTULO III.....	51
ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO E LEGALIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA.....	52

Tabela 3.1. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos açúcares de cana. Banco de dados para δb	63
Tabela 3.2. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório (δp) e das suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (δa).....	65
Tabela 3.3. Comparação entre os valores teóricos (balanço de massa de sólidos solúveis) e práticos (mensurados no IRMS) de fonte C_3 nos dois diferentes parâmetros de δp em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório.....	67
Tabela 3.4. Balanço de massa (teórico) para obtenção do limite de legalidade para sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de goiaba.....	69
Tabela 3.5. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba e dos seus respectivos sólidos insolúveis.....	71
CAPÍTULO IV.....	78
ESTUDO COMPARATIVO: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE MANGA.....	79
Tabela 4.1. Análises físico-químicas das polpas de manga.....	88
Tabela 4.2. Análises físico-químicas dos sucos tropicais de manga.....	90
Tabela 4.3. Análises físico-químicas dos néctares de manga.....	92
CAPÍTULO V.....	95
AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE GOIABA QUANTO À ADEQUAÇÃO AOS PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE ESTABELECIDOS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	96
Tabela 5.1. Análises físico-químicas das polpas de goiaba.....	107
Tabela 5.2. Análises físico-químicas dos sucos tropicais de goiaba.....	108
Tabela 5.3. Análises físico-químicas dos néctares de goiaba.....	109
CAPÍTULO VI.....	113
TEORES DE NUTRIENTES, VALORES ENERGÉTICOS E LEGALIDADE DE	114

BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS COMERCIAIS DE MANGA E DE GOIABA.....	
Tabela 6.1. Declaração dos valores de nutrientes nos rótulos de produtos alimentícios.....	117
Tabela 6.2. Quantidades estabelecidas como “não significativas” para teores de nutrientes e valores energéticos de produtos alimentícios.....	119
Tabela 6.3. Comparação entre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais informados nos rótulos das bebidas comerciais de manga e os obtidos na análise centesimal.....	123
Tabela 6.4. Comparação entre os valores energéticos informados nos rótulos das bebidas comerciais de manga e os estimados pelo cálculo centesimal.....	125
Tabela 6.5. Comparação entre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais informados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba e os obtidos na análise centesimal.....	128
Tabela 6.6. Comparação entre os valores energéticos informados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba e os estimados pelo cálculo centesimal.....	130

LISTA DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO I.....	5
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	6
Figura 1.1. Isótopos de carbono.....	9
Figura 1.2. Régua isotópica com escala de δ ‰: amostra em relação ao padrão internacional.....	11
CAPÍTULO II.....	22
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$) E AUTENTICIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA.....	23
Figura 2.1. Curva de legalidade para os sucos tropicais adoçados (A), não adoçados e polpas (B) de manga.....	44
Figura 2.2. Curva de legalidade para os néctares convencionais (A) e <i>light</i> (B) de manga.....	45
CAPÍTULO III.....	51
ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO E LEGALIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA.....	52
Figura 3.1. Curva de legalidade para os sucos tropicais adoçados (A), não adoçados e polpas (B) de goiaba.....	72
Figura 3.2. Curva de legalidade para os néctares convencionais (A) e <i>light</i> (B) de goiaba.....	73

LISTA DE EQUAÇÕES

	Página
CAPÍTULO I.....	5
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	6
Equação 1.1. Enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V-PDB.....	10
Equação 1.2. Diluição isotópica.....	13
Equação 1.3. Diluição isotópica.....	13
CAPÍTULO II.....	22
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$) E AUTENTICIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA.....	23
Equação 2.1. Diluição isotópica.....	27
Equação 2.2. Diluição isotópica.....	27
Equação 2.3. Balanço de massa de sólidos solúveis para produção de sucos tropicais adoçados e néctares de manga em laboratório.....	28
Equação 2.4. Quantidade teórica de fonte C_3 nas bebidas de manga.....	28
Equação 2.5. Enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V-PDB.....	30
CAPÍTULO III.....	51
ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO E LEGALIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA.....	52
Equação 3.1. Diluição isotópica.....	55
Equação 3.2. Diluição isotópica.....	55
Equação 3.3. Balanço de massa de sólidos solúveis para produção de sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba em laboratório.....	57
Equação 3.4. Quantidade teórica de fonte C_3 nas bebidas de goiaba.....	57
Equação 3.5. Enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V- PDB.....	59
CAPÍTULO IV.....	78

ESTUDO COMPARATIVO: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE MANGA.....	79
Equação 4.1. Acidez total em ácido cítrico (AT).....	83
Equação 4.2. <i>Ratio</i>	84
Equação 4.3. Açúcares totais (AçT).....	84
Equação 4.4. Açúcares redutores (AR).....	84
Equação 4.5. Açúcares não redutores (ANR).....	84
Equação 4.6. Açúcares redutores totais (ART).....	85
Equação 4.7. Sólidos totais (ST).....	85
CAPÍTULO V.....	95
AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES COMERCIAIS DE GOIABA QUANTO À ADEQUAÇÃO AOS PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE ESTABELECIDOS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	96
Equação 5.1. Acidez total em ácido cítrico (AT).....	100
Equação 5.2. Açúcares totais (AçT).....	100
Equação 5.3. Açúcares redutores (AR).....	101
Equação 5.4. Açúcares não redutores (ANR).....	101
Equação 5.5. Açúcares redutores totais (ART).....	101
Equação 5.6. Ácido ascórbico (AA).....	102
Equação 5.7. Sólidos totais (ST).....	102

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar análise isotópica em polpas, sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba comercializados no Brasil, quantificando o carbono proveniente de plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 (manga e goiaba) e C_4 (açúcar de cana) para detectar possíveis adulterações nesses produtos. Secundariamente, parâmetros físico-químicos, teores de nutrientes e valores energéticos foram determinados para verificar se os mesmos obedeciam a padrões estabelecidos por lei. Com base na legislação brasileira, foi criado um limite de legalidade (porcentagem mínima de fonte C_3) específico para cada tipo de produto. As análises isotópicas das polpas, sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba forneceram as concentrações de carbono C_3 desses produtos, as quais foram comparadas com seus respectivos limites de legalidade, verificando se os fabricantes estavam cumprindo com as normas da legislação vigente. Esses produtos também foram analisados físico-quimicamente ($^{\circ}$ Brix, pH, acidez total e açúcares totais, além do teor de ácido ascórbico nas bebidas de goiaba), bem como tiveram seus teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) e valores energéticos estimados por meio de análise centesimal. Dentre os vinte e dois produtos de manga e os dezoito de goiaba analisados, três amostras de polpas de manga não estavam de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade quanto às análises

físico-químicas. No entanto, isotopicamente, sete produtos de manga foram classificados como ilegais, sendo três sucos tropicais adoçados, um não adoçado e três néctares convencionais, assim como quatro produtos de goiaba, sendo uma amostra de suco tropical adoçado, duas de não adoçado e uma de néctar *light*. A maioria desses produtos teve seus teores de nutrientes e valores energéticos informados de maneira irregular em seus rótulos. Somente as análises físico-químicas não foram suficientes para garantir a autenticidade das bebidas de manga e de goiaba. A metodologia de análise isotópica do carbono utilizada no presente estudo mostrou-se eficiente e confiável para estas avaliações em bebidas produzidas a partir de mistura de fontes C₃ (manga ou goiaba) e C₄ (açúcar de cana), como os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais. Porém, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

Palavras-chave: polpas, sucos tropicais, néctares, legislação, adulteração, isótopo.

ISOTOPIC ($\delta^{13}\text{C}$), PHYSICAL-CHEMICAL AND ENERGETIC ANALYSIS OF MANGO (*Mangifera indica*, L.) AND GUAVA (*Psidium guajava*, L.) NON-ALCOHOLIC BEVERAGES. Botucatu, 2012. 134p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

Adviser: WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO

SUMMARY

The objective of this work was to carry out isotopic analysis in mango and guava pulps, tropical juices and nectars sold in Brazil, quantifying carbon C₃ (mango and guava) and C₄ (sugar cane) in order to detect likely adulteration in these products. Secondly, physico-chemical parameters, nutrients contents and energy values were determined to verify if these products complied with standards established by law. Based in the Brazilian legislation, a specific legality limit was created (minimum percentage of C₃ source) for each type product. The isotopic analyses of commercial mango and guava pulps, tropical juices and nectars provided the concentrations of C₃ carbon in these products which were compared to their respective legality limit, verifying if the commercial producers were respecting the current legislation rules. These products were also physically-chemically analyzed (°Brix, pH, total acidity and total sugars, in addition to ascorbic acid in guava beverages), and had their nutrients contents (carbohydrates, protein and total fat) and energy values estimated by centesimal analysis. Out of the twenty two mango and eighteen guava products analyzed, three mango pulps weren't in accordance to the Identity and Quality Standards as to physical-chemical analyses. However, isotopically, seven mango products were classified as illegal, being three sweetened tropical juices, one unsweetened and three conventional nectars, as

well as four guava products, being one sample of sweetened tropical juice, two of unsweetened and one light nectar. Most of these products had their nutrients contents and energy values irregularly reported on their labels. Only the physical-chemical analyses were not sufficient to ensure the authenticity of mango and guava beverages. The methodology of carbon isotopic analysis used in this study proved to be efficient and reliable for these assessments in beverages made from mixture of C₃ (mango and guava) and C₄ (sugar cane) sources, such as sweetened tropical juices and conventional nectars. However, this methodology was not totally effective for detecting adulteration by excess water in unsweetened tropical juices and light nectars.

Keywords: pulps, tropical juices, nectars, legislation, adulteration, isotope.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1. 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. Com a globalização da indústria de alimentos, a oferta por bebidas de qualidade e sabores variados tem expandido visivelmente. Além disso, a tendência mundial de consumo de alimentos que ofereçam saúde, conveniência, inovação, sabor e prazer favorecem o crescimento do mercado de bebidas não-alcoólicas (PIRILLO e SABIO, 2009).

Para se ter uma idéia desse crescimento, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR, 2012), em 2004, o volume de sucos e néctares de frutas vendidos no país foi de 253 milhões de litros, passando para 426 milhões em 2008. Os sucos e néctares de manga representaram 9,3% desse total, sendo que os de goiaba participaram com 6,2%.

Em 2010, o setor vendeu 533 milhões de litros, o equivalente a 20% a mais em relação a 2008. O maior consumidor foi o interior do Estado de São Paulo, com 24% desse total, o que representou um consumo per capita de 5,90 litros/ano. Esse dado mostra que o consumo de sucos e néctares de frutas ainda está muito longe do consumo de refrigerantes, o qual apresentou consumo per capita de 98,80 litros/ano, passando para 119,68 litros/ano na Grande São Paulo. No entanto, isso pode ser justamente indicação do potencial de crescimento. De 2007 para 2008, por exemplo, as vendas de sucos expandiram o dobro do mercado de refrigerantes (ABRIR, 2012).

Perante esse 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. Os principais problemas de autenticidade são aqueles que surgem da substituição do ingrediente autêntico por componentes mais baratos (JEZEK e SUHAJ, 2001).

Na fabricação de sucos adoçados e néctares convencionais, a adulteração pode ocorrer pela utilização de polpa abaixo do valor mínimo exigido por lei, uma vez que esta é a matéria-prima mais dispendiosa na elaboração desses tipos de produtos. Em produtos nas quais a adição de açúcar de cana não é permitida, como é o caso de polpas, sucos

não adoçados e néctares *light*, pode ocorrer acréscimo do mesmo.

O desenvolvimento de diferentes técnicas para a autenticação desses produtos tem aumentado significativamente com a crescente consciência do consumidor, bem como o interesse de empresas que não desejam a competição injusta com empresários sem escrúpulos que ganham vantagens econômicas através das fraudes (REID et al., 2006).

No Brasil, o controle de qualidade de produtos a base de frutas é realizado tendo como referência os Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs), definidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que indicam suas características físicas, químicas e sensoriais. No entanto, com base nos PIQs, as análises físico-químicas convencionais não permitem detectar a origem botânica e a quantidade de polpa de fruta ou açúcar de cana empregada na elaboração de polpas, sucos e néctares, tornando ineficiente a fiscalização dos mesmos.

Para essa finalidade, a técnica de isótopos estáveis de carbono é especialmente útil quando a composição das bebidas baseia-se em misturas de compostos produzidos a partir de plantas de metabolismos fotossintéticos C₃ e C₄, em função da grande diferença entre a composição isotópica destes dois tipos de plantas.

A análise isotópica é o método oficial do MAPA para determinação da razão isotópica de carbono em suco, refresco, néctar e bebidas de uva (BRASIL, 2007), além de vinhos e derivados, fermentados de maçã, fermentado de arroz e agrin (BRASIL, 2001).

Vários trabalhos têm sido publicados nos últimos anos sobre adulteração em polpas, sucos e/ou néctares de diferentes frutas como laranja (QUEIROZ et al., 2007; QUEIROZ et al., 2009; FIGUEIRA et al., 2011a), maçã (FIGUEIRA, 2008; 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), utilizando o método isotópico para fundamentar suas conclusões.

O Centro de Isótopos Estáveis Ambientais em Ciências da Vida (CIE), do Instituto de Biociências da UNESP, Campus de Botucatu, é um laboratório credenciado a realizar análises isotópicas da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nos produtos mencionados acima e em bebidas, de maneira geral, bem como emitir seus respectivos laudos oficiais (BRASIL, 2009a).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi realizar análise isotópica em polpas, sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba, quantificando o carbono proveniente de plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 (manga e goiaba) e C_4 (açúcar de cana) para detectar possíveis adulterações nesses produtos. Secundariamente, parâmetros físico-químicos, teores de nutrientes e valores energéticos foram determinados para verificar se os mesmos obedeciam a padrões estabelecidos por lei.

Para atingir esses objetivos, foram realizados experimentos que estão apresentados em capítulos, os quais darão origem a artigos científicos, com os seguintes objetivos específicos:

- Análise isotópica de polpas, sucos tropicais e néctares de manga;
- Análise isotópica de polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba;
- Análises físico-químicas de polpas, sucos tropicais e néctares de manga;
- Análises físico-químicas de polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba;
- Análise energética de sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. Isótopos estáveis ambientais

O termo “isótopo” originou-se do grego *iso* (mesmo ou igual) e *topos* (lugar), referindo-se ao fato de que os isótopos ocupam o mesmo lugar na tabela periódica dos elementos (KELLY, 2003; QUEIROZ, 2005). Portanto, são átomos de um mesmo elemento químico que apresentam diferentes números de nêutrons e mesmo número de prótons em seu núcleo. Dessa forma, possuem propriedades físicas distintas (com diferentes massas atômicas A) e mesmas propriedades químicas (com mesmo número atômico Z), conforme mostra a Figura 1.1 (DUCATTI, 2007; MARTINELLI et al., 2009).

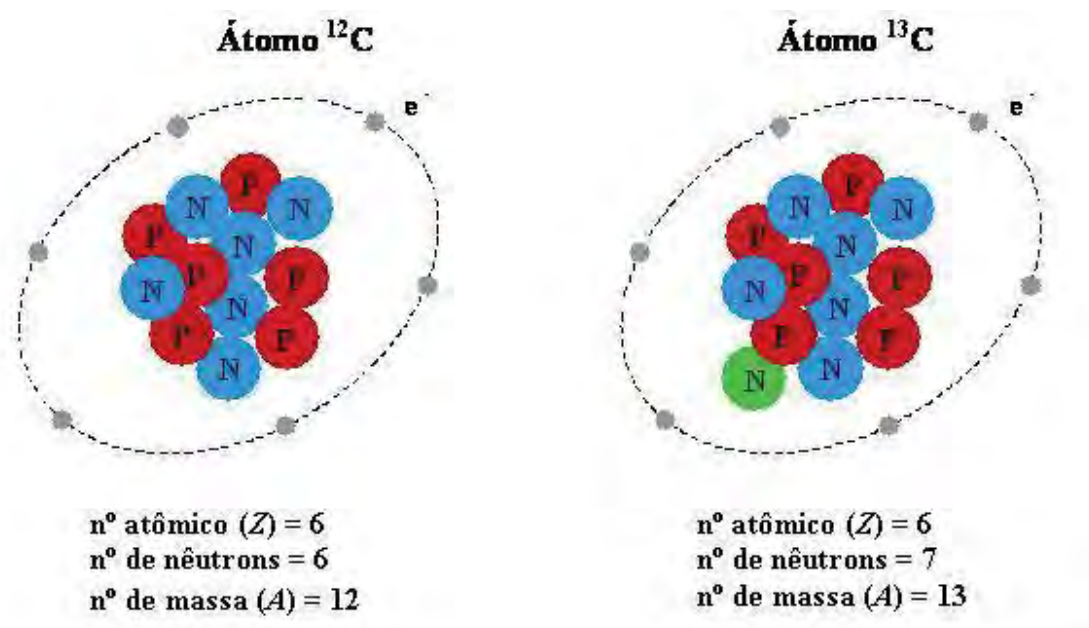


Figura 1.1. Isótopos de carbono.

A expressão “estável” significa que não emite radiação (energia ou partículas subatômicas), ou seja, não altera sua massa ao longo de sua existência (MARTINELLI et al., 2009).

Já o termo “ambiental” refere-se ao fato de que os isótopos estáveis ocorrem naturalmente na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Os de grande interesse são: Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre. Cada um desses elementos apresenta um isótopo leve, com menor massa atômica e mais abundante (^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N , ^{32}S) e um ou dois isótopos pesados, com maior massa atômica e mais raros (^{13}C , ^2H , ^{17}O , ^{18}O , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) (QUEIROZ, 2005; DUCATTI, 2007). Por exemplo, no caso dos isótopos estáveis de carbono, aproximadamente 98,89 átomos % existentes correspondem ao ^{12}C e apenas 1,11% ao ^{13}C (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; ROSSMANN, 2001; COPLEN et al., 2002; KELLY, 2003; DUCATTI, 2007).

Essas concentrações naturais podem ser determinadas através da espectrometria de massa (espectrômetro de massa de razões isotópicas – IRMS ou espectrômetro de massa de razões isotópicas com dupla entrada – DI-IRMS), na qual a amostra é analisada contra um padrão de referência. Os resultados obtidos podem ser

expressos em átomos % (amostras enriquecidas) com desvio-padrão na ordem de 0,1% ou em termos de enriquecimento isotópico relativo, expresso em delta per mil ($\delta\text{‰}$) (amostras com abundâncias isotópicas naturais), com desvio-padrão na ordem de 0,2‰ ou menos (ROSSMANN, 2001; DUCATTI, 2007). Nos equipamentos modernos, estes resultados podem ser obtidos simultaneamente.

Entretanto, para se realizar as leituras isotópicas, é necessário que tanto a amostra como o padrão de referência sejam transformados em suas formas gasosas. A forma gasosa comumente utilizada para análise do carbono é o CO_2 , obtido por combustão (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; ROSSMAN, 2001; DUCATTI, 2007).

O padrão de referência, comumente designado como padrão de trabalho, deve ser calibrado previamente contra os padrões isotópicos internacionais escolhidos arbitrariamente como padrões isotópicos primários ($\delta\text{‰} \approx 0\text{‰}$).

Para os isótopos estáveis do carbono, o padrão isotópico primário ou internacional é o *Vienna PeeDee Belemnite*, abreviadamente V-PDB. Trata-se de um fóssil carbonatado sólido, da era Cretácea, denominado *Bellefornitella americana*, da formação geológica *PeeDee* do Estado norte-americano da Carolina do Sul, o qual foi empregado inicialmente como padrão por Craig (1957).

A determinação absoluta da razão isotópica ou da abundância isotópica limita-se a poucos estudos isotópicos. O maior interesse e volume das análises referem-se a determinações das diferenças das abundâncias isotópicas da amostra comparativamente ao padrão, ou seja, a mensuração do enriquecimento isotópico relativo. Esta medida é calculada através da Equação 1.1, adimensional:

$$\delta (\text{amostra, V-PDB}) = [(r_{\text{amostra}} - r_{\text{padrão}}) / r_{\text{padrão}}] \quad (1.1)$$

Sendo: $\delta (\text{amostra, V-PDB})$ = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V-PDB;

r = razão do isótopo pesado sobre o isótopo leve ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) da amostra e do padrão.

Uma vez que os valores numéricos das diferenças são pequenos, costuma-se multiplicar e dividir a expressão por 1000, obtendo-se a terminologia em delta per mil ($\delta\text{‰}$) (KELLY, 2003).

Como mencionado anteriormente, os padrões apresentam valores próximos à zero. Resultados positivos indicam que a amostra é mais pesada que o referido padrão, ou seja, ela apresenta mais isótopo pesado (^{13}C), enquanto que resultados negativos indicam que a amostra é mais leve, com menos isótopo pesado (DUCATTI, 2007), como mostra a Figura 1.2.

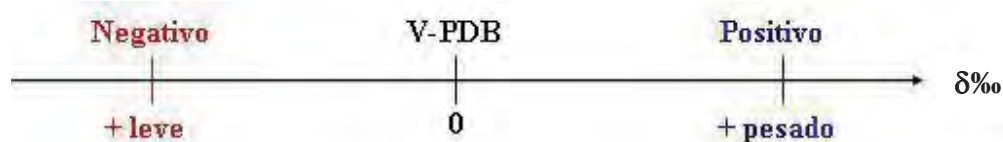


Figura 1.2. Régua isotópica com escala de $\delta\text{‰}$: amostra em relação ao padrão internacional.

1.2.2. Plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 e C_4

A fotossíntese é o processo no qual as plantas e alguns outros organismos transformam energia luminosa em energia química utilizando o gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e minerais em compostos orgânicos, produzindo oxigênio gasoso (O_2).

As etapas da fotossíntese ocorrem nos cloroplastos, em três fases:

- absorção de energia luminosa;
- transformação da energia luminosa em energia química;
- síntese de compostos orgânicos.

Na terceira fase, é necessária a presença de energia química e gás carbônico. O CO_2 entra na planta através dos estômatos, passa para as células do mesófilo, onde entra nos ciclos fotossintéticos que resultarão na produção de carboidratos.

O enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) do CO_2 atmosférico tem valor isotópico de -8‰ . Este mesmo carbono é a fonte primária para as plantas terrestres realizarem a fotossíntese (TAIZ e ZEIGER, 2004).

As plantas em geral apresentam uma abundância ou assinatura isotópica de carbono que varia de acordo com o modo de fixação do CO₂ atmosférico durante seus ciclos fotossintéticos. As duas principais vias bioquímicas para fixação de carbono são as de plantas com o ciclo fotossintético de Calvin-Benson, denominado C₃, e de Hatch-Slack, denominado C₄. Essa nomenclatura refere-se ao fato do primeiro composto orgânico sintetizado conter 3 e 4 átomos de carbono, respectivamente (DUCATTI, 2007).

As plantas com via fotossintética C₃ reduzem o CO₂ a 2 moléculas de ácido 3-fosfoglicerato (3 átomos de carbono) através da enzima ribulose carboxilase oxigenase (RubisCO ou RudPase), que discrimina o ¹³C, resultando em valores de δ¹³C relativamente baixos, entre -32 e -23‰, com média de -28‰ (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002; DUCATTI, 2007). A manga e a goiaba são exemplos de plantas C₃.

Todavia, as plantas C₄ reduzem o CO₂ a ácido aspártico ou ácido málico (ambos com 4 átomos de carbono), através da enzima fosfoenolpiruvato carboxilase (PEPcarboxilase), que não discrimina o ¹³C como a RudPase, originando valores de δ¹³C mais altos, entre -15 e -9‰, com média de -13‰ (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002; DUCATTI, 2007). A cana-de-açúcar, o milho e o sorgo são alguns exemplos de plantas C₄.

Assim, as espécies C₃ e C₄ têm valores distintos de δ¹³C que não se sobrepõem, sendo possível, portanto, a utilização desses valores na determinação da origem botânica desse carbono (OLIVEIRA et al., 2002). Essa diferença entre plantas C₃ e C₄ também é encontrada nos seus produtos e derivados, sendo uma ferramenta importante na detecção de adulteração em alimentos e bebidas como, por exemplo, em méis, xaropes, vinagres, etanol, destilados, conhaques, gorduras, óleos, carnes, produtos de laticínios, compostos aromáticos e aditivos (ROSSMAN, 2001).

Fica evidente que, ao longo dos processos de produção dos carboidratos, o carbono do CO₂ sofre um fracionamento isotópico, ocorrendo diminuição da concentração de ¹³C e aumento da concentração de ¹²C. Este fracionamento existente na fotossíntese foi elucidado por Farquhar et al. (1982), no qual o enriquecimento isotópico relativo ocorre, principalmente, em função das propriedades bioquímicas de fixação primária de CO₂ por ação enzimática e parâmetros físicos como a difusão e a relação da pressão interna e externa do CO₂ nos estômatos.

1.2.3. Diluição isotópica

O princípio básico do método de diluição isotópica baseia-se na mistura de duas fontes isotopicamente diferentes entre si, gerando um produto cuja composição reflete a contribuição isotópica destas duas fontes, assim como a quantidade relativa de cada uma delas (OLIVEIRA et al., 2002).

Assim, ao misturar, por exemplo, polpa de manga ou de goiaba (C_3) e açúcar de cana (C_4) para elaboração de uma bebida, esta terá valor isotópico intermediário entre as duas fontes de origem, dependendo da proporção de cada uma delas. Nesse caso, são usados isótopos estáveis de um único elemento químico, o carbono.

A mensuração quantitativa da fonte C_3 e C_4 pode ser obtida pelas Equações 1.2 e 1.3:

$$\delta a * C_3 + \delta b * C_4 = \delta p \quad (1.2)$$

$$C_3 + C_4 = 1 \quad (1.3)$$

Sendo: δa = enriquecimento isotópico relativo das fontes de carbono C_3 (manga ou goiaba) – adimensional;

δb = enriquecimento isotópico relativo da fonte de carbono C_4 (açúcar de cana) – adimensional;

δp = enriquecimento isotópico relativo do produto – adimensional;

C_3 e C_4 = proporções relativas das fontes C_3 e C_4 no produto – adimensional.

1.2.4. Legislação sobre polpas, sucos tropicais e néctares de manga e de goiaba e bebidas *light*

Muitos consumidores não sabem diferenciar suco de néctar, sendo o conjunto dessas bebidas denominado por grande parte das pessoas apenas por “suco”.

O suco de fruta propriamente dito é apenas aquele que apresenta 100% de suco de fruta em sua composição, salvo as exceções de frutas muito viscosas que necessitam de diluição do seu suco ou polpa (parte carnuda das frutas), como é o caso da manga e da goiaba (PIRILLO e SABIO, 2009). Quando isso ocorre, tratando-se de fruta de

origem tropical, então a bebida passa a ser denominada de suco tropical, conforme a legislação brasileira (BRASIL, 2009b).

O suco tropical pode ser adicionado de açúcar. Neste caso, a bebida deverá ser denominada de 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 2009b).

É vedada a designação de suco tropical a bebida que não necessite de água na sua elaboração e que não seja proveniente de fruta de origem tropical (BRASIL, 2003).

Os teores de polpa de frutas utilizados na elaboração do suco tropical deverão ser superiores aos estabelecidos para o néctar das respectivas frutas (BRASIL, 2009b).

Quanto menor a quantidade de polpa de fruta presente na bebida, menor seu preço. Como este é um fator importante na decisão de compra, o néctar de fruta vem ganhando espaço entre os consumidores. Além da questão do preço, um estudo realizado por Ferrarezi (2008), o qual analisou o comportamento de consumidores de sucos e néctares de laranja em Araraquara (SP), mostrou que as pessoas reagiram mais positivamente ao termo “néctar”, associando a palavra a um produto “puro”, “mais puro” ou que continha “a melhor parte da fruta”, exatamente o contrário do que está descrito na legislação brasileira.

Dessa forma, o MAPA estabelece os seguintes PIQs:

1.2.4.1. Polpa

Padrão de Identidade e Qualidade para polpa de manga

Polpa ou purê de manga é o produto não fermentado e não diluído, obtido da parte comestível da manga (BRASIL, 2000 – Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Padrão de Identidade e Qualidade para polpa de manga.

	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	11,00	-
pH	3,3	4,5
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,32	-
Açúcares totais naturais da manga (g/100g)	-	17,00
Sólidos totais (g/100g)	14,00	-

Fonte: BRASIL (2000).

Padrão de Identidade e Qualidades para polpa de goiaba

Polpa ou purê de goiaba é o produto não fermentado e não diluído, obtido da parte comestível da goiaba (BRASIL, 2000 – Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Padrão de Identidade e Qualidade para polpa de goiaba.

	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	7,00	-
pH	3,5	4,2
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,40	-
Ácido ascórbico (mg/100g)	40,00	-
Açúcares totais naturais da goiaba (g/100g)	-	15,00
Sólidos totais (g/100g)	9,00	-

Fonte: BRASIL (2000).

1.2.4.2. Suco tropical

Padrão de Identidade e Qualidade para suco tropical de manga

Suco tropical de manga é a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da manga (BRASIL, 2003 – Tabela 1.3).

Tabela 1.3. Padrão de Identidade e Qualidade para suco tropical de manga.

	Não Adoçado		Adoçado	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Polpa de manga (g/100g)	60,00	-	50,00	-
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	10,00	-	11,00	-
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,30	-	0,20	-
Açúcares totais (g/100g)	-	14,00	8,00	-

Fonte: BRASIL (2003).

Padrão de Identidade e Qualidade para suco tropical de goiaba

Suco tropical de goiaba é a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da goiaba (BRASIL, 2003 – Tabela 1.4).

Tabela 1.4. Padrão de Identidade Qualidade para suco tropical de goiaba.

	Não Adoçado		Adoçado	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Polpa de goiaba (g/100g)	50,00	-	45,00	-
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	6,00	-	11,00	-
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,30	-	0,12	-
Açúcares totais (g/100g)	-	-	8,00	-
Ácido ascórbico (mg/100g)	30,00	-	26,00	-

Fonte: BRASIL (2003).

1.2.4.3. Néctar

Padrão de Identidade e Qualidade para néctar de manga

Néctar de manga é a bebida não fermentada, obtida da dissolução, em água potável, da parte comestível da manga e açúcares, destinado ao consumo direto, podendo ser adicionado de ácidos (BRASIL, 2003 – Tabela 1.5).

Tabela 1.5. Padrão de Identidade e Qualidades para néctar de manga.

	Mínimo	Máximo
Suco ou polpa de manga (g/100g)	40,00	-
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	10,00	-
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,20	-
Açúcares totais (g/100g)	7,00	-

Fonte: BRASIL (2003).

Padrão de Identidade e Qualidade para néctar de goiaba

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 adicionado de ácidos (BRASIL, 2003 – Tabela 1.6).

Tabela 1.6. Padrão de Identidade e Qualidade para néctar de goiaba.

	Mínimo	Máximo
Suco ou polpa de goiaba (g/100g)	35,00	-
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	10,00	-
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,10	-
Açúcares totais (g/100g)	7,00	-
Ácido ascórbico (mg/100g)	14,00	-

Fonte: BRASIL (2003).

1.2.4.4. Bebidas de baixa caloria (*light*)

Bebida de baixa caloria é a bebida não-alcoólica, hipocalórica, que tenha o conteúdo de açúcares, adicionado normalmente na bebida convencional, inteiramente substituído por edulcorante hipocalórico ou não-calórico, natural ou artificial, em conjunto ou separadamente (BRASIL, 2009b).

Os aditivos a serem utilizados nessas bebidas devem ser os mesmos adicionados às bebidas convencionais (BRASIL, 1999).

Nas bebidas não-alcoólicas tais como néctares, refrescos, refrigerantes, preparados sólidos ou líquidos para refrescos, que contenham sucos ou polpas de frutas, os açúcares naturais originais da própria fruta não são considerados açúcares adicionados (BRASIL, 1999).

A rotulagem das bebidas de baixa caloria deverá ser diferenciada daquela utilizada nas bebidas convencionais (BRASIL, 2009b), sendo permitido o uso do termo *light* em seus rótulos (BRASIL, 1999).

1.3. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS. O setor. 2011. Disponível em: <<http://abir.org.br/categoria/o-setor/>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 30, de 27 de setembro de 1999. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para a Bebida Dietética e a de Baixa Caloria. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 29 set. 1999. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17680>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 4, de 05 de fevereiro de 2001. Aprova a Metodologia de Análise da Razão Isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em Produtos e Subprodutos das Plantas do Ciclo Fotossintético C_3 e C_4 . Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 fev. 2001. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=3715>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 39, de 08 de agosto de 2007. Oficializa o método analítico para determinação da razão isotópica do carbono em suco, refresco, néctar e bebida de uva. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 ago. 2007. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18035>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 224, de 14 de julho de 2009. Credencia o Laboratório do Centro de Isótopos Estáveis Ambientais em Ciências da Vida do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para realizar Análises Físico-Químicas de Bebidas e Vinagres em amostras oriundas do controle oficial e programas específicos do MAPA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 jul. 2009a. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20446>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 05 jun. 2009b. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

COPLEN, T. B. et al. Isotope-abundance variations of selected elements. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 1987-2017, 2002.

CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 12, p. 133-149, 1957.

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.

DUCATTI, C. **Isótopos estáveis ambientais**. Botucatu: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, 2007. 205 p. (Apostila do Curso de Pós-Graduação em Zootecnia).

FARQUHAR, G. D.; O'LEARY, M. H.; BERRY, J. A. On the relationship between carbon isotope discrimination and intercellular carbon dioxide concentration in leaves. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 9, p. 121-137, 1982.

FERRAREZI, A. C. **Interpretação do consumidor, avaliação da intenção de compra e das características físico-químicas do néctar e do suco de laranja pronto para beber**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição/Ciência dos Alimentos)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FIGUEIRA, R. **Análise isotópica da variabilidade natural do carbono-13 em suco, néctar e refrigerante de maçã (*Pyrus malus*, L.)**. 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. Análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e legalidade em néctares de uva. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 233-246, 2010b.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

JEZEK, J.; SUHAJ, M. Application of capillary isotachopheresis for fruit juice. **Journal of Chromatography A**, v. 17, n. 1-2, p. 185-189, 2001.

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.

MARTINELLI, L. A. et al. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 144 p.

NOGUEIRA, A. M. P. et al. 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.

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.

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.

QUEIROZ, E. C. **Utilização dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio na detecção de adulteração e avaliação energética de bebidas de laranja**. 2005. 84 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

QUEIROZ, E. et al. Quantificação de açúcar de cana em suco de laranja através de análise isotópica do carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 4, p. 278-284, 2007.

QUEIROZ, E. et al. 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.

REID, L. M.; O'DONNELL, C. P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 7, p. 344-353, 2006.

ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. **Food Reviews International**, v. 17, p. 347-81, 2001.

SILVA, M. B. M. et al. Adulteração por adição de açúcares a sumos de frutos: uma revisão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2, n. 4, p. 184-191, 1999.

TAIZ, L.; ZEIGER E. Fotossíntese: considerações fisiológicas e ecológicas. In: TAIZ, L.; ZEIGER E. **Fisiologia vegetal**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. cap. 9, p.199-219.

CAPÍTULO II

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$) E AUTENTICIDADE DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a composição isotópica de polpas, sucos tropicais e néctares de manga, quantificando a porcentagem de carbono proveniente de planta do ciclo fotossintético C_3 , a fim de identificar os produtos que não estavam em conformidade com as normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Para isso, foram produzidos sucos tropicais adoçados e néctares em laboratório conforme a legislação brasileira. Também foram produzidas bebidas adulteradas com quantidade de polpa de manga abaixo do limite estabelecido. Em ambas as bebidas, as porcentagens teóricas de fonte C_3 foram calculadas por meio do balanço de massa de sólidos solúveis. Para a análise isotópica foram mensurados os valores isotópicos das bebidas como um todo e de suas frações (açúcares purificados e sólidos insolúveis), além dos açúcares de cana, em espectrômetro de massa. Com esses valores, foram calculadas as porcentagens práticas de fonte C_3 (reais) por meio da equação da diluição isotópica. Os resultados práticos foram comparados com os teóricos para definir a melhor forma de quantificação de fonte C_3 . A influência do uso de aditivos permitidos por lei na quantificação de fonte C_3 também foi avaliada. Para identificar os produtos adulterados, foi desenvolvido um limite de legalidade conforme a legislação brasileira. As três marcas de sucos tropicais adoçados foram classificadas como ilegais, assim como uma das quatro marcas de sucos tropicais não adoçados e três das seis marcas de néctares convencionais. Por outro lado, as seis polpas e as três marcas de néctares *light* de manga analisadas estavam em conformidade com a lei. A metodologia de análise isotópica do carbono utilizada no presente estudo mostrou-se eficiente para determinar a composição isotópica dos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga, permitindo classificá-los quanto à sua autenticidade. No entanto, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

Palavras-chave: *Mangifera indica*, legislação, qualidade, adulteração, carbono-13, IRMS.

ISOTOPIC COMPOSITION ($\delta^{13}\text{C}$) AND AUTHENTICITY OF MANGO PULP, TROPICAL JUICES AND NECTARS

SUMMARY

The objective of this work was to determine the isotopic composition of mango pulp, tropical juices and nectars, quantifying carbon C_3 in order to identify products that don't abide with rules from the Brazilian legislation. The sweetened tropical juices and nectars were produced in laboratory according to Brazilian law. Adulterated beverages were also produced with a quantify of mango pulp below the allowed limit. In both beverages, the theoretical percentages of C_3 source were calculated by using the mass balance of soluble solids. The isotopic values of beverages as a whole and its fractions (purified sugars and insoluble solids), and cane sugar, were measured in mass spectrometer. With these values the practical percentages of C_3 source (real) were calculated by the isotopic dilution equation. The practical and theoretical results were compared to define the best way to quantify the C_3 source. The influence of using additives permitted by law in quantification of C_3 source was also evaluated. To identify the adulterated products was created a legality limit according to the Brazilian legislation. The three trademarks of sweetened tropical juices were classified as illegal, as well as one of the four trademarks of unsweetened tropical juices and three of the six trademarks of conventional nectars. Unlike, the six mango pulp and three trademarks of light nectars analyzed were in accordance with the law. The methodology of carbon isotopic analysis used in this study was efficient for determined the isotopic composition of mango sweetened juices and conventional nectars, allowing classifying them as to its authenticity. But this methodology was not totally effective for detecting adulteration by excess water in unsweetened tropical juices and light nectars.

Keywords: *Mangifera indica*, legislation, quality, adulteration, carbon-13, IRMS.

2.1. INTRODUÇÃO

O mercado de bebidas à base de frutas é uma realidade no Brasil. Muitas redes de supermercados já apresentam corredores inteiros destinados a esses produtos e consumidores, de modo geral, desconhecem a diferença entre suco e néctar

(PIRILLO e SABIO, 2009).

O suco de fruta propriamente dito é apenas aquele que apresenta 100% de suco de fruta em sua composição, salvo as exceções de frutas muito viscosas que necessitam de diluição do seu suco ou polpa (parte carnuda das frutas), como é o caso da manga (PIRILLO e SABIO, 2009). Quando isso ocorre, tratando-se de fruta de origem tropical, então a bebida passa a ser denominada de suco tropical, conforme a legislação brasileira (BRASIL, 2009).

O suco tropical pode ser adicionado de açúcar. Neste caso, a bebida deve ser denominada de 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).

Os teores de polpa de manga utilizados na elaboração do suco tropical deverão ser superiores aos estabelecidos para o néctar (BRASIL, 2009).

Assim, o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) determina que o suco tropical não adoçado de manga deve ser produzido com, no mínimo, 60% de polpa (m/m) e teor de sólidos solúveis maior ou igual a 10°Brix. O adoçado deve conter pelo menos 50% de polpa (m/m) e 11°Brix. Já o néctar de manga deve ser elaborado com mínimo de 40% de polpa (m/m) e 10°Brix (BRASIL, 2003).

Com o intuito de reduzir os custos de produção, o principal problema de autenticidade nas bebidas adoçadas, como sucos tropicais adoçados e néctares convencionais, é a utilização de polpa de manga abaixo dos valores mínimos exigidos por lei. Em produtos nos quais a adição de açúcar de cana não é permitida (polpas, sucos tropicais não adoçados e néctares *light*), pode ocorrer acréscimo do mesmo.

Através das análises físico-químicas indicadas pelos PIQs para polpas, sucos tropicais e néctares de manga (°Brix, pH, acidez total, açúcares totais e sólidos totais) não é possível detectar a origem botânica e a quantidade das matérias-primas utilizadas na elaboração desses produtos, sendo, portanto, ineficazes na detecção de fraudes.

A técnica dos isótopos estáveis de carbono tem sido utilizada nas instituições oficiais de fiscalização como instrumento de autuação de produtos fraudados (BRASIL, 2001; *Association of Official Analytical Chemists – AOAC*, 2005; BRASIL, 2007b). Também vem sendo usada para fundamentar as conclusões de várias

publicações que tiveram como objetivo detectar adulterações em polpas, sucos e/ou néctares de diferentes frutas como laranja (QUEIROZ et al., 2007; QUEIROZ et al., 2009; FIGUEIRA et al., 2011a), maçã (FIGUEIRA, 2008; 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), baseando-se nos diferentes metabolismos fotossintéticos de plantas C₃ e C₄.

As plantas em geral apresentam uma abundância ou assinatura isotópica de carbono que varia de acordo com o modo de fixação do CO₂ atmosférico durante seus ciclos fotossintéticos, sendo as duas principais vias bioquímicas para fixação de carbono as de plantas C₃ e C₄. Todas as espécies de plantas C₃ (manga, goiaba, pêssego, etc.) reduzem o CO₂ a 2 moléculas de ácido 3-fosfoglicerato (3 átomos de carbono) através da enzima ribulose carboxilase oxigenase (RubisCO ou RudPase), que discrimina o ¹³CO₂, resultando em valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -28‰ (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002; DUCATTI, 2007). Já as espécies C₄ (cana-de-açúcar, milho e sorgo) reduzem o CO₂ a ácido aspártico ou ácido málico (ambos com 4 átomos de carbono), através da enzima fosfoenolpiruvato carboxilase (PEPcarboxilase), que não discrimina o ¹³C como a RudPase, originando valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ de -13‰ (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002; DUCATTI, 2007). Essa diferença entre plantas C₃ e C₄ também é encontrada nos seus produtos e derivados, sendo possível, portanto, a utilização desses valores na determinação da origem botânica do carbono (ROSSMANN, 2001; OLIVEIRA et al., 2002).

Quando duas fontes isotopicamente diferentes entre si são misturadas, a composição do produto gerado reflete a contribuição isotópica destas duas fontes, assim como a quantidade relativa de cada uma delas (OLIVEIRA et al., 2002). Na prática, ao misturar polpa de manga (C₃) e açúcar de cana (C₄) para elaboração de uma bebida, esta terá valor isotópico intermediário entre as duas fontes de origem, dependendo da proporção de cada uma delas.

A mensuração quantitativa da fonte C₃ e C₄ pode ser obtida pelas Equações 2.1 e 2.2:

$$\delta a * C_3 + \delta b * C_4 = \delta p \quad (2.1)$$

$$C_3 + C_4 = 1 \quad (2.2)$$

Sendo: δa , δb e δp = enriquecimento isotópico relativo das fontes de carbono C_3 (manga), C_4 (açúcar de cana) e do produto, respectivamente (adimensional);

C_3 e C_4 = proporções relativas das fontes C_3 (manga) e C_4 (açúcar de cana) no produto, respectivamente (adimensional).

A maioria das técnicas isotópicas requer a utilização de banco de dados isotópicos das matérias-primas (suco ou polpa de fruta e açúcar de cana) como referência de comparação, para estimar a composição dos produtos a serem analisados. Porém, quando possível, o banco de dados pode ser substituído pela análise isotópica de um padrão interno. A utilização de um componente interno como referência isotópica diminui erros de quantificação em função da variabilidade isotópica das matérias-primas (KELLY, 2003). Para os produtos de manga, os sólidos insolúveis podem ser usados como padrão interno. Já o açúcar de cana não apresenta constituinte como referência interna, necessitando utilizar valores isotópicos oriundos de um banco de dados proveniente de diversos tipos de açúcares (DONER, 1995).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi determinar a composição isotópica de polpas, sucos tropicais e néctares de manga, quantificando a porcentagem de carbono proveniente de planta do ciclo fotossintético C_3 , a fim de identificar os produtos que não estavam em conformidade com as normas da legislação brasileira.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Amostras

Todas as amostras foram obtidas no primeiro semestre de 2010.

As matérias-primas foram cedidas por diferentes indústrias produtoras de sucos e néctares de frutas e por usinas sucroalcooleiras. Dessa forma, foram doadas quatro amostras de polpas de manga, dezenove açúcares de cana da safra 2010 e sete aditivos (ácido cítrico, ácido ascórbico, aroma idêntico ao natural de manga, acessulfame de potássio, benzoato de sódio, metabissulfito de sódio e sucralose).

Os produtos comerciais foram adquiridos em triplicata, com o mesmo número de lote, em estabelecimentos comerciais da cidade de Botucatu/SP. Foram compradas duas marcas de polpas, três de sucos tropicais adoçados, quatro não adoçados, seis de néctares convencionais e três *light* de manga.

As amostras foram alcinhas com diferentes números para manter a identidade de seus fabricantes.

2.2.2. Métodos

2.2.2.1. Produção de sucos tropicais adoçados e néctares de manga em laboratório para quantificação teórica de fonte C₃

Após adquirir as matérias-primas junto às empresas, foram escolhidos, aleatoriamente, uma única polpa e um único açúcar de cana para produzir sucos tropicais adoçados e néctares de manga em laboratório.

Utilizando a polpa de manga corrigida a 11°Brix (teor mínimo de sólidos solúveis da polpa de manga determinado por lei – BRASIL, 2000), açúcar de cana e água, foram elaborados, em duplicata, sucos tropicais adoçados e néctares com concentrações finais de sólidos solúveis em 11 e 10°Brix, respectivamente (valores mínimos determinados por lei – BRASIL, 2003), com uso de 10, 15, 20 até 60% de polpa, por meio do balanço de massa de sólidos solúveis (Equação 2.3).

Em seguida, a quantidade teórica de fonte C₃ nessas bebidas foi calculada utilizando a Equação 2.4:

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Água}} * M_{\text{Água}} = ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Bebidas}} * M_{\text{Bebida}} \quad (2.3)$$

$$\% C_3 = \frac{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}}}{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}}} * 100 \quad (2.4)$$

Sendo: °Brix = teor de sólidos solúveis da polpa de manga (11°Brix), do açúcar de cana (100°Brix), da água (0°Brix) e da bebida (suco tropical adoçado: 11°Brix e néctar: 10°Brix), respectivamente;

M = massa da polpa, do açúcar, da água e da bebida, respectivamente.

2.2.2.2. Preparo e análise isotópica das amostras

Todas as análises isotópicas foram feitas em duplicata.

As bebidas produzidas em laboratório e as comerciais de manga (δp) foram analisadas isotopicamente, assim como suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (padrão interno – δa), além dos açúcares de cana (δb) e dos aditivos.

Para serem analisadas no espectrômetro de massa de razões isotópicas (IRMS – Delta S Finnigan Mat), essas amostras foram preparadas da seguinte forma:

Bebidas produzidas em laboratório e comerciais de manga – δp

Pipetou-se diretamente 0,4 μ L das amostras em cápsulas de estanho.

Açúcares purificados extraídos das bebidas produzidas em laboratório e das comerciais de manga – δp

Para purificação dos açúcares contidos nas bebidas de manga foi utilizado o método proposto por Koziat et al. (1993). A solução resultante deste procedimento, contendo o açúcar da manga (C_3) e o açúcar de cana (C_4), foi pipetada (0,4 μ L) em cápsulas de estanho.

Sólidos insolúveis extraídos das bebidas produzidas em laboratório e das comerciais de manga (padrão interno) – δa

Para obtenção dos sólidos insolúveis (padrão interno) foi utilizada a metodologia proposta por Rossmann et al. (1997). Os mesmos foram transferidos para tubos *ependorffs*, liofilizados e uma massa de 500 a 600 μ g foi inserida em cápsulas de estanho.

Açúcares de cana (δb) e aditivos

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°C para obter um material homogêneo e com textura fina ($\leq 65\mu$ m). As

amostras líquidas foram diluídas com água deionizada até a concentração de 10°Brix. As amostras sólidas (50 a 60µg) e as líquidas (0,4µL) foram colocadas em cápsulas de estanho.

Os diferentes tipos de açúcares foram comparados estatisticamente pelo Teste *t*, com nível de significância igual a 5% (ASSISTAT, 2011).

Imediatamente após pesar ou pipetar todas as amostras em cápsulas de estanho, estas foram devidamente empacotadas e colocadas no amostrador do analisador elementar (EA 1108 - CHN - Fisons Elemental Analyzer) para sofrerem combustão a 1020°C, liberando CO₂. Este gás foi comparado com o CO₂ padrão para determinar o valor do enriquecimento isotópico relativo no IRMS.

A razão ¹³C/¹²C das amostras em relação ao padrão internacional *Vienna Pee Dee Belemnite* (V-PDB) foi calculada pela Equação 2.5:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{amostra, V - PDB}) = \left[\frac{(r_{\text{amostra}} - r_{\text{padr\~{a}o}})}{r_{\text{padr\~{a}o}}} \right] * 10^3 \quad (2.5)$$

Sendo: $\delta^{13}\text{C}$ = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão V-PDB (adimensional);

r = razão isotópica ¹³C/¹²C da amostra e do padrão (adimensional).

O padrão internacional V-PDB trata-se de um fósfil carbonatado sólido, da era Cretácea, denominado *Bellemitella americana*, da formação geológica *PeeDee* do Estado norte-americano da Carolina do Sul (CRAIG, 1957), o qual apresenta razão ¹³C/¹²C de 0,00112372 (VERKOUTEREN, 2004).

2.2.2.3. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório

Mensurando o enriquecimento isotópico relativo dos sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório (δp), dos seus açúcares purificados (δp), dos seus sólidos insolúveis (δa) e dos açúcares de cana (δb), calculou-se a quantidade prática de fonte C₃ nessas bebidas por meio das Equações 2.1 e 2.2. No entanto, foi possível

adotar dois valores isotópicos diferentes em δp (bebida como um todo e seu respectivo açúcar purificado).

Para determinar qual o melhor parâmetro de δp , os resultados práticos (IRMS) foram subtraídos da quantidade teórica de fonte C_3 (Equação 2.4 – item 2.2.2.1), gerando uma média de erros. O parâmetro que apresentou a menor média de erros, ou seja, cujos resultados práticos foram mais próximos dos teóricos, foi escolhido para quantificar a concentração de carbono de fonte C_3 nas próximas etapas do trabalho.

2.2.2.4. Comparação da mensuração de fonte C_3 entre sucos tropicais e néctares de manga produzidos sem e com aditivos

Para avaliar a influência dos aditivos na quantificação de fonte C_3 foram produzidos cinco sucos tropicais adoçados e néctares de manga sem aditivos e cinco com aditivos. Essas bebidas foram produzidas com concentrações de sólidos solúveis e porcentagens de polpa dentro dos limites mínimos estabelecidos pela legislação brasileira.

Os sucos tropicais não adoçados foram produzidos utilizando-se 60% de polpa a 11°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Já os néctares *light* foram elaborados mantendo-se a utilização de 40% de polpa a 11°Brix determinados por lei para a produção de néctares de manga (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Em ambas as bebidas, não houve adição de açúcar de cana (BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

As quantidades de fonte C_3 nas bebidas produzidas sem e com aditivos foram calculadas de acordo com o item 2.2.2.3 e comparadas estatisticamente utilizando o Teste *t* para amostras pareadas, com nível de significância igual a 5% (ASSISTAT, 2011).

Os aditivos utilizados na produção dos sucos tropicais adoçados e dos néctares convencionais, bem como suas respectivas quantidades foram: ácido ascórbico (0,05g/100mL), ácido cítrico (0,3g/100mL) e aroma idêntico ao natural de manga (0,03g/100mL). Para os sucos tropicais não adoçados foram: ácido cítrico (0,3g/100mL), benzoato de sódio (0,05g/100mL) e metabissulfito de sódio (0,004g/100mL). Já para os néctares *light* foram os mesmos adicionados aos néctares convencionais, além dos edulcorantes acessulfame de potássio (0,04g/100mL) e sucralose (0,03g/100mL). Essas quantidades foram informadas por indústrias produtoras de bebidas de frutas, com exceção do

benzoato e metabisulfito de sódio que foram determinados por Brasil (2007a).

2.2.2.5. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de manga

Para saber se os produtos comerciais estavam ou não em conformidade com a legislação brasileira, foi necessário o desenvolvimento do limite de legalidade, o qual fornece a concentração mínima de fonte C_3 que uma bebida deve ter para ser considerada legal, perante a lei. Uma vez que cada tipo de bebida apresenta um PIQ específico, as mesmas tiveram um limite de legalidade próprio.

Para os sucos tropicais adoçados de manga, o limite de legalidade foi obtido pela mensuração teórica da quantidade de fonte C_3 , calculada pela Equação 2.4, em sucos tropicais adoçados com 11; 11,5; 12 até 15°Brix e 50% de polpa a 11°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Os valores obtidos foram relacionados com as respectivas concentrações de sólidos solúveis. A curva resultante originou o limite de legalidade.

O mesmo foi feito para néctares de manga com 10; 10,5; 11 até 14°Brix e 40% de polpa a 11°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003).

Os sucos tropicais não adoçados, os néctares *light* e as polpas, necessariamente, não podiam conter açúcar de cana em sua composição (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009). Assim, deveriam apresentar 100% de fonte C_3 , independentemente do °Brix das amostras.

2.2.2.6. Determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de manga

Para determinar a legalidade dos sucos tropicais adoçados e néctares comerciais de manga foram calculadas faixas de quantificação mínima e máxima de fonte C_3 para cada bebida comercial. Essas faixas foram obtidas agrupando-se o valor isotópico de δ_a (sólidos insolúveis extraídos das bebidas comerciais – padrão interno) com dois valores isotópicos de δ_b (valores mais leve e mais pesado dos açúcares de cana), juntamente com o valor isotópico de δ_p (bebida como um todo ou seu respectivo açúcar purificado, conforme o item 2.2.2.3), nas Equações 2.1 e 2.2.

Esses valores foram plotados em gráfico de dispersão e relacionados

com o °Brix das amostras. Neste mesmo gráfico, foram inseridos os valores do limite de legalidade. Quando a faixa de quantificação ficou acima ou se sobrepôs ao limite de legalidade, a bebida foi avaliada como legal. Caso toda a faixa tenha ficado abaixo deste limite, então foi considerada adulterada, conforme a legislação brasileira.

Nos sucos tropicais não adoçados, néctares *light* e polpas, agrupou-se o valor isotópico de δa (sólidos insolúveis extraídos das bebidas comerciais – padrão interno) e de δp (produto como um todo ou seu respectivo açúcar purificado, conforme o item 2.2.2.3), nas Equações 2.1 e 2.2. Nestes cálculos, o valor isotópico de δb , referente ao açúcar de cana, foi considerado igual à zero, uma vez que esses produtos não podem conter esse ingrediente em suas formulações (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Análise isotópica dos açúcares de cana e dos aditivos

Trabalhos publicados recentemente 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 2.1). Outras pesquisas realizadas com sucos e polpas de caju (FIGUEIRA et al. 2011c) e néctares de pêssgo (NOGUEIRA et al., 2011) indicaram valores menores de -12,98 e -12,83‰, respectivamente. Essas variações podem ter ocorrido pelo fato dos açúcares de cana analisados nas diferentes pesquisas terem sido coletados em safras diferentes, portanto, 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 (irradiação, 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 .

Não houve diferença estatística entre os quatro tipos de açúcares de cana analisados (Tabela 2.1). Esse dado corrobora com o obtido por Figueira et al. (2011b).

Tabela 2.1. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos açúcares de cana. Banco de dados para δb .

Açúcar	n	Média \pm Desvio padrão (menor/maior)
Cristal	9	$-12,93\text{a}^1 \pm 0,19$ (-12,62/-13,17)
Refinado	5	$-13,29\text{a} \pm 0,62$ (-12,78/-14,09)
Líquido	2	$-12,94\text{a} \pm 0,23$ (-12,77/-13,10)
Líquido invertido	3	$-13,38\text{a} \pm 0,42$ (-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 ($-29,91 \pm 0,19\text{‰}$) e do metabissulfito de sódio ($-29,68 \pm 0,19\text{‰}$) foram semelhantes aos de plantas com metabolismo fotossintético C_3 , enquanto que os 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 manga ($-21,24 \pm 0,01\text{‰}$) e a sucralose ($-18,49 \pm 0,05\text{‰}$) e tiveram valores isotópicos intermediários entre as fontes C_3 e C_4 .

Os valores isotópicos do ácido ascórbico e do ácido cítrico foram próximos aos obtidos por Figueira et al. (2011a), os quais obtiveram valores de $-12,17$ e $-13,45\text{‰}$, respectivamente. O valor do benzoato de sódio foi semelhante ao encontrado por Figueira et al. (2011c), os quais encontraram valor de $-29,46\text{‰}$. Já os valores do acessulfame de potássio e da sucralose corroboraram com os dados de Nogueira (2008), com valores de $-28,31$ e $-18,49\text{‰}$, respectivamente. No entanto, o valor isotópico do metabissulfito de sódio obtido no presente estudo foi ligeiramente mais leve ao obtido por Figueira et al. (2011c), de $-23,56\text{‰}$. Na literatura especializada, não foram encontrados trabalhos que determinassem o valor isotópico de aroma de manga.

2.3.2. Análise isotópica e definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C_3 em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório

Os valores isotópicos dos sucos tropicais adoçados e néctares produzidos em laboratório, bem como de seus respectivos açúcares purificados, tornaram-se mais leves à medida que se aumentou a adição de polpa de manga (Tabela 2.2).

Também foi possível notar que, com exceção da amostra 61 (suco tropical adoçado), todas as bebidas apresentaram valores isotópicos mais leves (menos carbono-13) em relação aos seus respectivos açúcares purificados (Tabela 2.2). Isso ocorreu em função do processo de purificação dos açúcares remover os sólidos insolúveis que apresentam valores isotópicos mais leves.

Os valores isotópicos dos sólidos insolúveis (padrão interno) não variaram, permanecendo entre -27,36 a -28,00‰, nos sucos tropicais adoçados e entre -27,64 a -28,49‰, nos néctares independentemente das quantidades de polpa (fonte C₃) ou açúcar de cana (fonte C₄) adicionadas (Tabela 2.2). A utilização dos sólidos insolúveis como referência isotópica interna permite identificar o valor isotópico da matéria-prima de origem C₃. Este fato também foi observado por Figueira et al. (2011a) e Nogueira et al. (2011), os quais realizaram estudos com néctares de laranja e pêsego, respectivamente. No entanto, esta observação já havia sido constatada anteriormente por Jamin et al. (1998) e Kelly (2003), que desenvolveram seus trabalhos analisando o padrão interno de sucos, sem quantificar o açúcar utilizado na adulteração.

Vale ressaltar que os comportamentos semelhantes entre os sucos tropicais adoçados e néctares se deve pelo fato desses dois tipos de bebidas serem similares entre si perante a legislação brasileira. Ambas as bebidas são produzidas com as mesmas matérias-primas (polpa da fruta, açúcar e água), porém, as principais diferenças entre elas são as quantidades de polpa utilizadas em suas formulações e seus teores de sólidos solúveis. Enquanto os sucos tropicais adoçados de manga devem apresentar, no mínimo, 50% e teor de sólidos solúveis em 11°Brix, os néctares devem ter 40% de polpa e 10°Brix (BRASIL, 2003).

Tabela 2.2. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório (δp) e das suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (δa).

Nº	Polpa (%) ¹	δp		δp		δa	
		Bebidas	Desvio padrão	Açúcares purificados	Desvio padrão	Sólidos insolúveis	Desvio padrão
Sucos tropicais adoçados							
61	10	-14,10	0,09	-14,17	0,11	-27,82	0,01
62	15	-15,11	0,07	-14,60	0,08	-27,69	0,04
63	20	-15,48	0,11	-15,23	0,05	-27,98	0,05
64	25	-16,39	0,03	-16,05	0,01	-27,65	0,03
65	30	-16,84	0,09	-16,41	0,04	-28,00	0,01
66	35	-17,77	0,04	-17,08	0,11	-27,56	0,15
67	40	-18,21	0,01	-17,54	0,09	-27,98	0,04
68	45	-19,16	0,07	-18,65	0,18	-27,65	0,03
69	50	-19,57	0,13	-19,37	0,01	-27,98	0,01
70	55	-20,09	0,14	-19,61	0,05	-27,94	0,03
71	60	-21,26	0,06	-20,56	0,01	-27,36	0,04
Néctares convencionais							
27	10	-14,47	0,01	-14,28	0,01	-27,87	0,10
28	15	-15,21	0,01	-14,74	0,01	-28,26	0,01
29	20	-15,97	0,01	-15,58	0,01	-27,64	0,20
30	25	-16,97	0,20	-16,17	0,06	-28,28	0,08
31	30	-17,51	0,07	-16,97	0,05	-27,69	0,09
32	35	-18,19	0,04	-17,78	0,03	-28,40	0,16
33	40	-19,36	0,13	-18,43	0,01	-28,49	0,06
34	45	-19,76	0,05	-18,99	0,02	-28,17	0,11
35	50	-20,85	0,01	-19,87	0,04	-27,81	0,17
36	55	-21,11	0,03	-20,36	0,04	-28,32	0,10
37	60	-22,41	0,01	-21,50	0,03	-27,79	0,16

¹porcentagem de polpa corrigida a 11°Brix.

Para calcular a quantidade prática de fonte C_3 das bebidas produzidas em laboratório (Tabela 2.3) foram utilizados os valores do enriquecimento isotópico relativo dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 2.2), do açúcar de cana em δb (-12,67‰) e das bebidas produzidas em laboratório ou dos seus respectivos açúcares purificados em δp (Tabela 2.2), nas Equações 2.1 e 2.2.

Uma vez que o valor isotópico das bebidas como um todo em δp apresentou a menor média dos erros (2,32 para os sucos tropicais adoçados e 1,81 para os néctares), este foi escolhido para mensurar a quantidade de fonte C_3 nesses tipos de bebidas (Tabela 2.3).

Figueira et al. (2011a) e Nogueira et al. (2011) verificaram a legalidade de néctares de laranja e pêsego comercializados no mercado brasileiro, respectivamente, por meio da análise isotópica. Nesses estudos, os melhores resultados para a quantificação de fonte C_3 foram obtidos utilizando-se os valores isotópicos da bebida como um todo em δp . Esta observação corrobora com os resultados apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Comparação entre os valores teóricos (balanço de massa de sólidos solúveis) e práticos (mensurados no IRMS) de fonte C₃ nos dois diferentes parâmetros de δp em sucos tropicais adoçados e néctares de manga produzidos em laboratório.

Nº	Polpa (%) ¹	C ₃ teórico (%)	C ₃ prático (%)			
			$\delta_{SI} \times \delta_B$	Erro (%) ²	$\delta_{SI} \times \delta_{AP}$	Erro (%)
Sucos tropicais adoçados						
61	10	10,00	9,44	0,56	9,90	0,10
62	15	15,00	16,25	1,25	12,85	2,15
63	20	20,00	18,35	1,65	16,72	3,28
64	25	25,00	24,83	0,17	22,56	2,44
65	30	30,00	27,20	2,80	24,40	5,60
66	35	35,00	34,25	0,75	29,62	5,38
67	40	40,00	36,19	3,81	31,81	8,19
68	45	45,00	43,32	1,68	39,92	5,08
69	50	50,00	45,07	4,93	43,76	6,24
70	55	55,00	48,59	6,41	45,45	9,55
71	60	60,00	58,48	1,52	53,71	6,29
Média				2,32	4,94	
Desvio padrão				1,97	2,76	
Néctares convencionais						
27	10	11,00	11,84	0,84	10,59	0,41
28	15	16,50	16,29	0,21	13,28	3,22
29	20	22,00	22,04	0,04	19,44	2,56
30	25	27,50	27,55	0,05	22,42	5,08
31	30	33,00	32,22	0,78	28,63	4,37
32	35	38,50	35,09	3,41	32,49	6,01
33	40	44,00	42,29	1,71	36,41	7,59
34	45	49,50	45,74	3,76	40,77	8,73
35	50	55,00	54,03	0,97	47,56	7,44
36	55	60,50	53,93	6,57	49,14	11,36
37	60	66,00	64,42	1,58	58,40	7,60
Média				1,81	5,85	
Desvio padrão				2,01	3,12	

¹porcentagem de polpa corrigida a 11°Brix; ²|porcentagem de fonte C₃ teórico – porcentagem de fonte C₃ prático|; $\delta_{SI} \times \delta_B$ – valores isotópicos dos sólidos insolúveis extraídos das bebidas de manga produzidas em laboratório (δ_a) vs. valores isotópicos das bebidas de manga produzidas em laboratório (δ_p); $\delta_{SI} \times \delta_{AP}$ – valores isotópicos dos sólidos insolúveis extraídos das bebidas de manga produzidas em laboratório (δ_a) vs. valores isotópicos dos açúcares purificados extraídos das bebidas de manga produzidas em laboratório (δ_p).

2.3.3. Comparação da mensuração de fonte C₃ entre sucos tropicais e néctares de manga produzidos sem e com aditivos

A quantificação de fonte C₃ nos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga produzidos sem aditivos ($45,42 \pm 1,28$ e $43,26 \pm 0,49\%$, respectivamente) não diferiu estatisticamente das bebidas com aditivos ($46,19 \pm 0,59$ e $42,22 \pm 1,56\%$, respectivamente). As pequenas quantidades de aditivos C₄ adicionadas a essas bebidas não foram suficientes para alterar suas composições isotópicas, pois as mesmas já apresentavam açúcar de cana (C₄) em suas formulações.

O mesmo ocorreu para os sucos tropicais não adoçados, os quais apresentaram porcentagens de fonte C₃ de $97,02 \pm 0,47\%$ nas bebidas produzidas sem aditivos e de $96,47 \pm 0,38\%$ nas com aditivos. Como a concentração de fonte C₃ nessas bebidas se aproxima de 100%, uma vez que as mesmas não podem conter açúcar de cana em suas formulações, os aditivos C₄ tornam-se representativos. Todavia, nessas bebidas foram utilizados três tipos de aditivos: o ácido cítrico, o benzoato e o metabissulfito de sódio. Dentre eles, somente o ácido cítrico apresentou valor isotópico de fonte C₄, como visto no item 2.3.1. Em função disso, é provável que a pequena quantidade de ácido cítrico adicionada nos sucos tropicais não adoçados não tenha sido significativa em relação às demais matérias-primas.

Porém, nos néctares *light* de manga, pode-se notar tal diferença (sem aditivos: $97,19 \pm 1,28\%$ e com aditivos: $94,05 \pm 1,00\%$). Este tipo de bebida também possui sua concentração de fonte C₃ próxima de 100%, pois o açúcar de cana é totalmente substituído por edulcorantes naturais ou artificiais. Todavia, ao contrário dos sucos tropicais não adoçados, as bebidas *light* tinham maior quantidade de aditivos C₄ (ácido ascórbico e ácido cítrico), além daqueles com valores isotópicos intermediários entre as fontes C₃ e C₄ (aroma de manga e sucralose), conforme relatado no item 2.3.1. Dessa forma, os aditivos adicionados foram mais expressivos na composição isotópica dos néctares *light*. Tanto isto é verdade que as bebidas formuladas com esses ingredientes apresentaram menor quantidade de fonte C₃, em relação às produzidas sem os mesmos.

Essa influência do uso de aditivos nos diferentes tipos de produtos tem sido constante e firmemente relatada em trabalhos sobre análise isotópica em polpas, sucos e néctares de diferentes sabores (maracujá: DINIZ, 2010; uva: FIGUEIRA et al., 2010a;

FIGUEIRA et al., 2010b; pêssego: NOGUEIRA et al., 2011; laranja: FIGUEIRA et al., 2011a; maçã: FIGUEIRA et al., 2011b; caju: FIGUEIRA et al., 2011c).

2.3.4. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de manga

Para os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga, o limite de legalidade foi obtido de acordo com o balanço de massa mostrado na Tabela 2.4.

É importante observar que, apesar dos sucos tropicais adoçados serem semelhantes aos néctares, cada um apresenta seu limite de legalidade próprio (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Balanço de massa (teórico) para obtenção do limite de legalidade para sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga.

N°	Polpa		Açúcar		Água		Bebida		Limite de Legalidade (% fonte C ₃)	
	%	°Brix	g	°Brix	g	°Brix	g	°Brix		g
Sucos tropicais adoçados										
192	50	11	125	100	13,75	0	111,25	11,0	250	50,00
193	50	11	125	100	15,00	0	110,00	11,5	250	47,83
194	50	11	125	100	16,25	0	108,75	12,0	250	45,83
195	50	11	125	100	17,50	0	107,50	12,5	250	44,00
196	50	11	125	100	18,75	0	106,25	13,0	250	42,31
197	50	11	125	100	20,00	0	105,00	13,5	250	40,74
198	50	11	125	100	21,25	0	103,75	14,0	250	39,29
199	50	11	125	100	22,50	0	102,50	14,5	250	37,93
200	50	11	125	100	23,75	0	101,25	15,0	250	36,67
Néctares convencionais										
201	40	11	100	100	14,00	0	136,00	10,0	250	44,00
202	40	11	100	100	15,25	0	134,75	10,5	250	41,90
203	40	11	100	100	16,50	0	133,50	11,0	250	40,00
204	40	11	100	100	17,75	0	132,25	11,5	250	38,26
205	40	11	100	100	19,00	0	131,00	12,0	250	36,67
206	40	11	100	100	20,25	0	129,75	12,5	250	35,20
207	40	11	100	100	21,50	0	128,50	13,0	250	33,85
208	40	11	100	100	22,75	0	127,25	13,5	250	32,59
209	40	11	100	100	24,00	0	126,00	14,0	250	31,43

Os sucos tropicais não adoçados e os néctares *light* não podem conter açúcar de cana em suas composições (BRASIL, 2003; BRASIL, 2009). Portanto, a quantificação de fonte C₃ nesses produtos deveria ser de 100%, independentemente do seu °Brix. Porém, como verificado no item 2.3.3, a porcentagem de fonte C₃ nessas bebidas ficou abaixo do esperado. Além disso, nos néctares *light*, 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: $96,47 - 0,38 = 96,09\%$; néctares *light*: $94,05 - 1,00 = 93,05\%$). As polpas de manga foram analisadas isotopicamente como se fossem sucos tropicais não adoçados.

2.3.5. Análise isotópica e determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de manga

Para calcular a porcentagem mínima e a máxima de fonte C_3 nas bebidas comerciais de manga, utilizaram-se os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 2.5), o valor isotópico mais leve (-14,09‰) e o mais pesado (-12,62‰) dos açúcares de cana em δb (Tabela 2.1) e os valores isotópicos das bebidas como um todo em δp (Tabela 2.5), conforme definido no item 2.3.2, por meio das Equações 2.1 e 2.2.

Nos sucos tropicais não adoçados, néctares *light* e polpas de manga, o valor de δb , referente ao açúcar de cana, foi considerado igual à zero, uma vez que esses produtos não podem conter esse ingrediente em suas formulações (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

Tabela 2.5. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das polpas, sucos tropicais e néctares de manga e dos seus respectivos sólidos insolúveis.

Nº	°Brix	Δa		δp	
		Sólidos insolúveis	Desvio padrão	Produto	Desvio padrão
Sucos tropicais adoçados					
94	12,80	-29,12	0,12	-17,82	0,10
95	11,47	-28,68	0,04	-18,17	0,04
98	11,53	-28,60	0,03	-18,82	0,00
Sucos tropicais não adoçados					
11	12,1	-28,54	0,16	-27,25	0,04
12	11,4	-28,55	0,08	-27,62	0,13
13	10,00	-27,21	0,13	-23,05	0,10
97	11,6	-27,55	0,03	-27,81	0,13
Polpas					
2	14,40	-28,99	0,16	-27,75	0,01
3	28,00	-28,90	0,08	-27,67	0,09
60	15,30	-27,78	0,01	-27,06	0,11
82	14,40	-28,85	0,06	-28,48	0,02
99	12,30	-28,32	0,05	-27,72	0,02
100	11,80	-27,65	0,02	-26,45	0,09
Néctares convencionais					
4	14,47	-29,55	0,20	-19,02	0,19
5	11,53	-28,20	0,04	-17,80	0,04
6	12,40	-28,46	0,01	-18,65	0,07
7	12,27	-28,50	0,08	-18,94	0,04
8	12,40	-27,65	0,07	-16,38	0,02
93	13,20	-28,28	0,02	-16,76	0,03
Néctares light					
9	4,20	-28,57	0,12	-26,50	0,04
10	4,07	-28,31	0,04	-27,97	0,04
96	4,83	-29,14	0,04	-27,85	0,01

As três marcas de sucos tropicais adoçados analisadas ficaram abaixo do limite de legalidade (LL) e, portanto, foram classificadas como ilegais perante as determinações do MAPA (Figura 2.1 A).

A Figura 2.1 B mostra que dentre as quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, duas (amostras 12 e 97) ficaram acima do limite de legalidade e, por isso, em acordo com a legislação brasileira quanto a não adição de açúcar de cana em suas

composições. A amostra 13 ficou abaixo do limite de legalidade, sendo classificada como ilegal. Porém, a amostra 11 apresentou porcentagem de fonte C₃ levemente inferior ao limite de legalidade, podendo ser classificada como incerta quanto à sua autenticidade. No entanto, como o presente estudo tem intuito de averiguar grandes fraudadores, esta amostra foi considerada legal.

Dentre as polpas, as amostras 2, 3 e 100 também apresentaram porcentagens de fonte C₃ levemente inferiores ao limite de legalidade, mas, ainda assim, consideradas legais (Figura 2.1 B). As demais polpas (amostras 60, 82 e 99) respeitaram a lei (Figura 2.1 B).

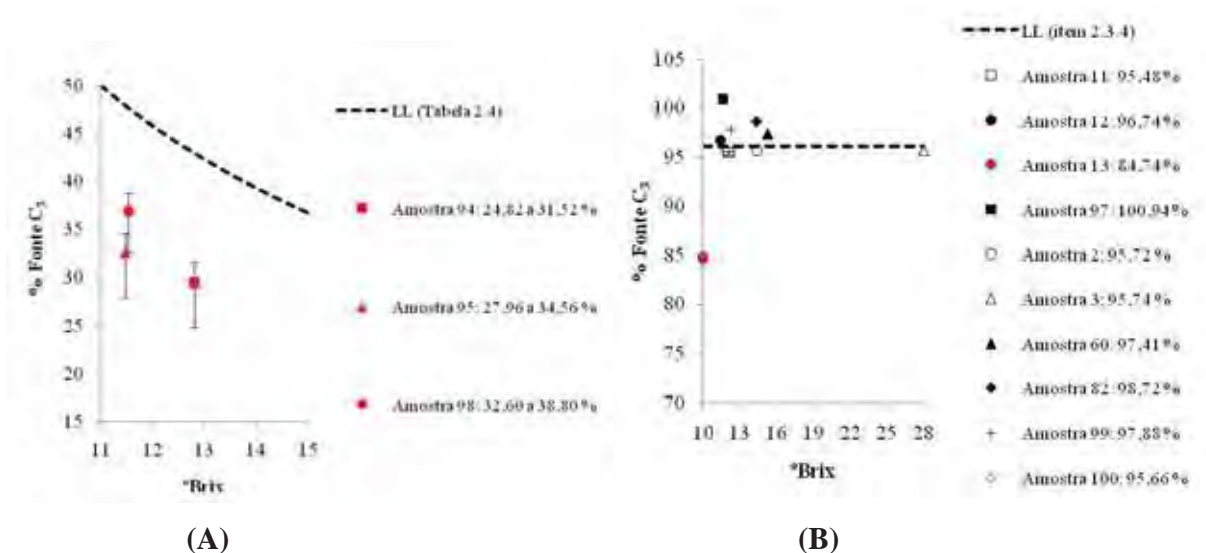


Figura 2.1. Curva de legalidade para os sucos tropicais adoçados (A), não adoçados e polpas (B) de manga.

A Figura 2.2 A mostra que metade dos néctares convencionais (amostras 4, 6 e 7) apresentou sua faixa de quantificação acima ou sobreposta ao limite de legalidade e, por isso, foi considerada legal segundo a lei. No entanto, a outra metade (amostras 5, 8 e 93) ficou abaixo deste limite, sendo avaliada como ilegal.

As três marcas de néctares *light* foram classificadas como legais (Figura 2.2 B).

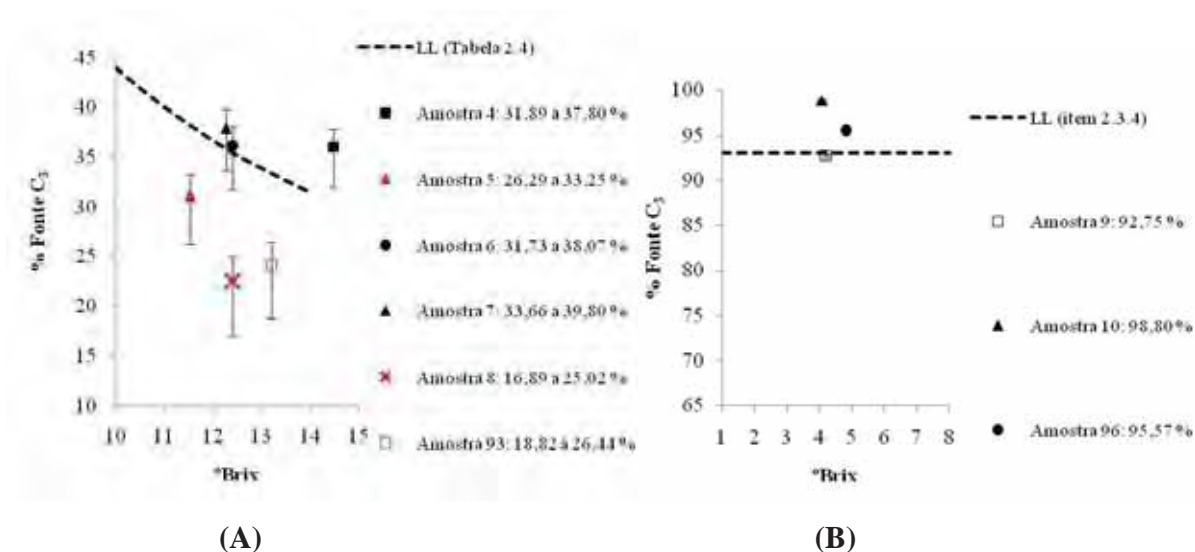


Figura 2.2. Curva de legalidade para os néctares convencionais (A) e *light* (B) de manga.

Nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*, utilizando-se a metodologia de análise isotópica do carbono baseado no modelo de mistura, não foi possível determinar se a porcentagem de polpa de manga empregada em suas formulações correspondia aos 60 e 40 % determinados por lei para cada bebida, respectivamente (BRASIL, 2003). Uma vez que os mesmos são formulados basicamente com polpa de manga (fonte C₃) e água (não tem carbono), sem adição de açúcar (fonte C₄), é esperado que o produto tenha uma porcentagem de fonte C₃ próxima de 100%, sem, no entanto corresponder à porcentagem de polpa adicionada na bebida. Novos estudos precisariam ser realizados combinando-se outros isótopos estáveis.

Trabalhos semelhantes realizados com néctares convencionais de maçã (FIGUEIRA, 2008), maracujá (DINIZ, 2009), uva (FIGUEIRA et al., 2010b) e laranja (FIGUEIRA et al., 2011a) mostraram resultados positivos. Nesses estudos, as seis marcas de néctares de maçã, as quatro de maracujá, as seis de uva e as oito de laranja analisadas estavam em conformidade com as normas da legislação vigente. Das seis marcas de néctares *light* de uva analisadas por Figueira et al. (2010b), somente uma foi classificada como adulterada.

No entanto, para néctares de pêsego, os resultados não foram satisfatórios. Dentre as onze marcas de néctares convencionais analisadas, oito foram

classificadas como adulteradas, enquanto que das sete *light*, seis tiveram esta mesma classificação (NOGUEIRA et al., 2011). Isso pode ter ocorrido pelo fato da produção de polpa de pêssego ser mal explorada no país, sendo que hoje, praticamente 100% das polpas de pêssego utilizadas pelas indústrias de sucos prontos são importadas do Chile e da Argentina, o que a torna uma matéria-prima dispendiosa.

Figueira et al. (2010a) analisaram oito marcas de sucos de uva, sendo duas classificadas como adulteradas. Em sucos de caju, das cinco marcas analisadas, três tiveram esta mesma classificação, assim como uma das três amostras de polpas (FIGUEIRA et al., 2011c).

Como no presente estudo também houve algumas marcas com problema de autenticidade, é provável que as inconformidades sejam consequência de erros durante o processo de fabricação das bebidas, desconhecimento dos PIQs específicos ou mesmo adulteração intencional.

Apesar de todas essas pesquisas serem semelhantes entre si, cada sabor e tipo de bebida estudada apresentam um PIQ específico, que gerou um limite de legalidade próprio para cada produto. O limite de legalidade foi uma importante inovação metodológica que possibilitou identificar as bebidas ilegais conforme as normas estabelecidas pelo MAPA.

2.4. CONCLUSÕES

As três marcas de sucos tropicais adoçados foram classificadas como ilegais, assim como uma das quatro marcas de sucos tropicais não adoçados e três das seis marcas de néctares convencionais. Por outro lado, as seis polpas e as três marcas de néctares *light* de manga analisadas estavam em conformidade com a lei.

A metodologia de análise isotópica do carbono utilizada no presente estudo mostrou-se eficiente para determinar a composição isotópica dos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de manga, permitindo classificá-los quanto à sua autenticidade. No entanto, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

2.5. 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).

2.6. REFERÊNCIAS

ASSISTAT. **Assistência estatística por Prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva**: versão 7.6 beta. Campina Grande: DEAG-CTRN-UFCG, 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC international**. 18. ed. Gaithersburg: AOAC International, 2005. chap. 37, p. 21-33.

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.

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 União, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 4, de 05 de fevereiro de 2001. Aprova a Metodologia de Análise da Razão Isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em Produtos e Subprodutos das Plantas do Ciclo Fotossintético C_3 e C_4 . Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 fev. 2001. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=3715>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 5, de 15 de janeiro de 2007. Aprova o Regulamento Técnico sobre “Atribuição de Aditivos e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos”. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 jan. 2007a. Disponível em: <http://anvisa.gov.br/legis/resol/2007/rdc/05_170107rdc.htm>. Acesso em: 26 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 39, de 08 de agosto de 2007. Oficializa o método analítico para determinação da razão isotópica do carbono em suco, refresco, néctar e bebida de uva. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 ago. 2007b. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18035>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 12, p. 133-149, 1957.

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 Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

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 beverages**. 2. ed. New York: Marcel Decker, 1995. chap. 7, p. 125-138.

DUCATTI, C. **Isótopos estáveis ambientais**. Botucatu: Unesp-Instituto de Biociências, 2007. 205 p. Apostila do Curso de Pós-Graduação em Zootecnia. Não publicado.

FIGUEIRA, R. **Análise isotópica da variabilidade natural do carbono-13 em suco, néctar e refrigerante de maçã (*Pyrus malus*, L.)**. 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

JAMIN, E. et al. Measurement of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios measured on sugars, malic and citric acids as authenticity probes of citrus juices and concentrates. **Journal of AOAC International**, v. 81, p. 604-609, 1998.

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.

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**, v. 271, p. 31-38, 1993.

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 Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

NOGUEIRA, A. M. P. et al. 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.

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.

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.

QUEIROZ, E. et al. Quantificação de açúcar de cana em suco de laranja através de análise isotópica do carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 4, p. 278-284, 2007.

QUEIROZ, E. et al. 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.

ROSSMANN, A. et al. 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**, v. 340, p. 21-29, 1997.

ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. **Food Reviews International**, v. 17, p. 347-81, 2001.

SILVA, M. B. M. et al. Adulteração por adição de açúcares a sumos de frutos: uma revisão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2, n. 4, p. 184-191, 1999.

VERKOUTEREN, R. M. Strategies and practicalities in the production and use of gas standard materials. In: GROOT, P. A. **Handbook of stable isotope analytical techniques**. Amsterdam: Elsevier, 2004. chap. 43, p. 944-956.

CAPÍTULO III

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

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar análise isotópica do carbono em polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba, a fim de averiguar a legalidade dos mesmos junto às normas estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Para isso, foram produzidos sucos tropicais adoçados e néctares em laboratório conforme a legislação brasileira e bebidas adulteradas (com quantidade insuficiente de polpa), nas quais foram calculadas as concentrações de carbono C_3 de forma teórica, por meio do balanço de massa de sólidos solúveis. Essas bebidas foram analisadas isotopicamente, mensurando o enriquecimento isotópico relativo das bebidas como um todo e de suas frações (açúcares purificados e sólidos insolúveis), em espectrômetro de massa. Com base nesses resultados, estimou-se a quantidade de fonte C_3 prática nesses produtos, por meio da equação da diluição isotópica. Os resultados práticos foram comparados com os teóricos para avaliar a precisão do método isotópico ($\delta^{13}C$). Posteriormente, com base na legislação, foi possível criar um limite de legalidade (porcentagem mínima de fonte C_3 no produto) para cada bebida. As análises isotópicas das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba forneceram as concentrações de carbono C_3 desses produtos, as quais foram comparadas com seus respectivos limites de legalidade, verificando se os fabricantes estavam cumprindo com as normas da legislação vigente. Foram analisadas três polpas, três marcas de sucos tropicais adoçados, quatro não adoçados, cinco de néctares convencionais e três *light* de goiaba. Dentre elas, uma amostra de suco tropical adoçado, duas de sucos tropicais não adoçados e uma de néctar *light* foram classificadas como ilegais. A metodologia de análise isotópica do carbono utilizada no presente estudo mensurou com eficiência a quantidade de fonte C_3 nos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais comerciais de goiaba, permitindo identificar com segurança os produtos fraudados. No entanto, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

Palavras-chave: *Psidium guajava*, legislação, qualidade, adulteração, carbono-13, IRMS.

CARBON ISOTOPIC ANALYSIS AND LEGALITY OF GUAVA PULP, TROPICAL JUICES AND NECTARS

SUMMARY

The objective of this work was to carry out carbon isotopic analysis in guava pulps, tropical juices and nectars in order to ascertain the legality of same with rules from the Brazilian legislation. Sweetened tropical juice and nectars were produced in laboratory according to Brazilian law and adulterated beverages (with insufficient amount of pulp) to calculate theoretically the C₃ carbon concentration, by using the mass balance of soluble solids. These beverages were isotopically analyzed measuring the relative isotopic enrichment of the whole beverage and its fractions (purified sugars and insoluble solids) in mass spectrometer. Based on these results, the amount of practical C₃ source in these products was estimated by the isotopic dilution equation. Practical and theoretical results were compared to evaluate the isotopic method precision ($\delta^{13}\text{C}$). Later, based on the legislation, a legality limit was created (minimum percentage of C₃ source in the product) for each beverage. The isotopic analyses of guava pulp, tropical juices and nectars provided the concentrations of C₃ carbon in these products which were compared to their respective legality limits, verifying if the manufacturers are respecting the current legislation rules. Three guava pulps, three trademarks of sweetened tropical juices, four of unsweetened, five of conventional nectars and three light nectars were analyzed. Among them, one sample of sweetened tropical juice, two of unsweetened tropical juices and one of light nectar were classified as illegal. The methodology of carbon isotopic analysis used in this study effectively measured the quantify of C₃ source in commercial guava sweetened tropical juices and conventional nectars, allowing identify to safely the fraudulent products. But this methodology was not totally effective for detecting adulteration by excess water in unsweetened tropical juices and light nectars.

Keywords: *Psidium guajava*, legislation, quality, adulteration, carbon-13, IRMS.

3.1. 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. Com a globalização da indústria de alimentos, a oferta por bebidas de qualidade e sabores variados tem expandido visivelmente. Além disso, a tendência mundial de consumo de alimentos que ofereçam saúde, conveniência, inovação, sabor e prazer favorecem o crescimento do mercado de bebidas não-alcoólicas (PIRILLO e SABIO, 2009).

Para se ter uma idéia desse crescimento, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR, 2012), em 2008, o volume de sucos e néctares de frutas vendidos no país foi de 426 milhões de litros. Os sucos e néctares de goiaba representaram 6,2% desse total. Já em 2010, o setor vendeu 533 milhões de litros, o equivalente a aproximadamente 20% a mais que em 2008.

Perante esse 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. Os principais problemas de autenticidade são aqueles que surgem da substituição do ingrediente autêntico por componentes mais baratos (JEZEK e SUHAJ, 2001).

Na fabricação de sucos tropicais adoçados e néctares convencionais, a adulteração pode ocorrer pela utilização de polpa abaixo do valor mínimo exigido por lei, uma vez que esta é a matéria-prima mais dispendiosa na elaboração desses tipos de produtos. Em produtos nos quais a adição de açúcar de cana não é permitida, como é o caso das polpas, sucos tropicais não adoçados e néctares *light*, pode ocorrer acréscimo do mesmo.

Para detectar esse tipo de adulteração, 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 produção 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, pêssigo, 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 entre si, que não se sobrepõem, sendo possível, portanto, a utilização desses 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 como, por exemplo, em méis, xaropes, vinagres, etanol, destilados, conhaques, gorduras, óleos, carnes, produtos de laticínios, compostos aromáticos e aditivos (ROSSMAN, 2001).

O princípio básico do método de diluição isotópica baseia-se na mistura de duas fontes isotopicamente diferentes entre si, gerando um produto cuja composição reflete a contribuição isotópica destas duas fontes, assim como a quantidade relativa de cada uma delas (OLIVEIRA et al., 2002).

Na prática, ao misturar polpa de goiaba (C_3) e açúcar de cana (C_4) para elaboração de um suco tropical adoçado e/ou néctar, este terá valor isotópico intermediário entre as duas fontes, dependendo da proporção de cada uma delas.

A mensuração quantitativa da fonte C_3 e C_4 pode ser obtida pelas Equações 3.1 e 3.2:

$$\delta a * C_3 + \delta b * C_4 = \delta p \quad (3.1)$$

$$C_3 + C_4 = 1 \quad (3.2)$$

Sendo: δa = enriquecimento isotópico relativo da fonte de carbono C_3 (goiaba), podendo ser proveniente dos sólidos insolúveis da bebida – padrão interno (adimensional);

δb = enriquecimento isotópico relativo da fonte de carbono C_4 (açúcar de cana), oriundo de um banco de dados (adimensional);

δp = enriquecimento isotópico relativo do produto, obtido através da análise isotópica da bebida como um todo ou dos seus açúcares purificados (adimensional);

C_3 e C_4 = proporção relativa da fonte C_3 (goiaba) e C_4 (açúcar) no produto, respectivamente (adimensional).

O controle de qualidade das bebidas não-alcoólicas fabricadas no Brasil é realizado pelo MAPA, o qual define suco tropical de goiaba como sendo a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da goiaba (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 ser produzido com, no mínimo, 50% de polpa (m/m) e teor de sólidos solúveis maior ou igual a 6°Brix, enquanto que o adoçado deve conter pelo menos 45% de polpa (m/m) e 11°Brix (BRASIL, 2003).

Os teores de polpa de fruta utilizados na elaboração do suco tropical deverão ser superiores aos estabelecidos para o néctar da respectiva fruta (BRASIL, 2009).

Dessa forma, o néctar de goiaba é definido a bebida não fermentada, obtida da dissolução, em água potável, da parte comestível da goiaba e açúcares, destinado ao consumo direto, podendo ser adicionado de ácidos. O PIQ determina que o mesmo deve ser elaborado com mínimo de 35% de polpa (m/m) e 10°Brix (BRASIL, 2003).

Com base nos PIQs para polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba, as análises físico-químicas convencionais (°Brix, pH, acidez total, açúcares totais, ácido ascórbico e sólidos totais) não permitem detectar a origem botânica e as quantidades das matérias-primas empregadas na formulação desses produtos, tornando ineficiente a fiscalização dos mesmos.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi realizar análise isotópica do carbono em polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba, a fim de averiguar a legalidade dos mesmos junto às normas estabelecidas pelo MAPA.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Amostras

Todas as amostras foram obtidas no primeiro semestre de 2010.

As matérias-primas foram fornecidas por indústrias brasileiras produtoras de bebidas frutas e por usinas sucroalcooleiras. Foram doadas três amostras de polpas de goiaba, dezenove açúcares de cana da safra 2010 e sete aditivos (ácido cítrico, ácido

ascórbico, aroma idêntico ao natural de manga, acessulfame de potássio, benzoato de sódio, metabissulfito de sódio e sucralose).

As bebidas comerciais foram adquiridas em triplicata, com o mesmo número de lote, em estabelecimentos comerciais da cidade de Botucatu/SP. Foram compradas três marcas de sucos tropicais adoçados, quatro não adoçados, cinco de néctares convencionais e três *light* de goiaba.

As amostras foram alcunhadas com diferentes números para manter a identidade de seus fabricantes.

3.2.2. Métodos

3.2.2.1. Produção de sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba em laboratório para quantificação teórica de fonte C₃

Após adquirir as matérias-primas junto às empresas, foram escolhidos, aleatoriamente, uma única polpa e um único açúcar de cana para produzir sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba em laboratório.

Os sucos tropicais adoçados de goiaba foram produzidos com concentrações finais de sólidos solúveis em 11°Brix e os néctares em 10°Brix (valores mínimos permitidos por lei – BRASIL, 2003), com uso de 10, 15, 20 até 60% de polpa de goiaba corrigida a 7°Brix (teor mínimo de sólidos solúveis da polpa de goiaba determinado por lei – BRASIL, 2000), usando a Equação 3.3.

A quantidade teórica de fonte C₃ nessas bebidas foi calculada pelo balanço de massa de sólidos solúveis (Equação 3.4).

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Água}} * M_{\text{Água}} = ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Bebidas}} * M_{\text{Bebida}} \quad (3.3)$$

$$\% C_3 = \frac{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}}}{^{\circ}\text{Brix}_{\text{Polpa}} * M_{\text{Polpa}} + ^{\circ}\text{Brix}_{\text{Açúcar}} * M_{\text{Açúcar}}} * 100 \quad (3.4)$$

Sendo: °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 e néctar: 10°Brix),

respectivamente;

M = massa da polpa, do açúcar, da água e da bebida, respectivamente.

3.2.2.2. Preparo e análise isotópica das amostras

Todas as análises isotópicas foram feitas em duplicata.

As bebidas produzidas em laboratório e as comerciais de goiaba (δ_p) foram analisadas isotopicamente, assim como suas frações: açúcares purificados (δ_p) e sólidos insolúveis (padrão interno – δ_a), além dos açúcares de cana (δ_b) e dos aditivos.

Para serem analisadas no espectrômetro de massa de razões isotópicas (IRMS – Delta S Finnigan Mat), essas amostras foram preparadas da seguinte forma:

Bebidas produzidas em laboratório e comerciais de goiaba – δ_p

Pipetou-se diretamente 0,4 μ L das amostras em cápsulas de estanho.

Açúcares purificados extraídos das bebidas produzidas em laboratório e das comerciais de goiaba – δ_p

Para purificação dos açúcares contidos nas bebidas de goiaba foi utilizado o método proposto por Koziat et al. (1993). A solução resultante deste procedimento, contendo o açúcar da goiaba (C_3) e o açúcar de cana (C_4), foi pipetada (0,4 μ L) em cápsulas de estanho.

Sólidos insolúveis extraídos das bebidas produzidas em laboratório e das comerciais de goiaba (padrão interno) – δ_a

Para obtenção dos sólidos insolúveis (padrão interno) foi utilizada a metodologia proposta por Rossmann et al. (1997). Os mesmos foram transferidos para tubos *ependorffs*, liofilizados e uma massa de 500 a 600 μ g foi inserida em cápsulas de estanho.

Açúcares de cana (δb) e aditivos

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°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°Brix. As amostras sólidas (50 a 60 μg) e as líquidas (0,4 μL) foram colocadas em cápsulas de estanho.

Os diferentes tipos de açúcares foram comparados estatisticamente pelo Teste *t*, com nível de significância igual a 5% (ASSISTAT, 2011).

Imediatamente após pesar ou pipetar todas as amostras em cápsulas de estanho, estas foram devidamente empacotadas e colocadas no amostrador do analisador elementar (EA 1108 - CHN - Fisons Elemental Analyzer) para sofrerem combustão a 1020°C, liberando CO₂. Este gás foi comparado com o CO₂ padrão para determinar o valor do enriquecimento isotópico relativo no IRMS.

A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ das amostras em relação ao padrão internacional *Vienna Pee Dee Belemnite* (V-PDB) foi calculada pela Equação 3.5:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{amostra, V - PDB}) = \left[\frac{(r_{\text{amostra}} - r_{\text{padrão}})}{r_{\text{padrão}}} \right] * 10^3 \quad (3.5)$$

Sendo: $\delta^{13}\text{C}$ = 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).

O padrão internacional V-PDB trata-se de um fóssil carbonatado sólido, da era Cretácea, denominado *Bellemnitella americana*, da formação geológica *PeeDee* do Estado norte-americano da Carolina do Sul (CRAIG, 1957), o qual apresenta razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de 0,00112372 (VERKOUTEREN, 2004).

3.2.2.3. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C_3 em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório

Nos sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório, a análise isotópica foi feita na bebida como um todo (δp) e nas suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (δa). Os valores isotópicos dos açúcares de cana (δb) foram obtidos a partir de um banco de dados. No entanto, foi possível adotar dois valores isotópicos diferentes em δp (bebida como um todo e seu respectivo açúcar purificado) para calcular a quantidade prática de fonte C_3 , através das Equações 3.1 e 3.2.

Para determinar qual o melhor parâmetro de δp , os resultados práticos (IRMS) foram subtraídos da quantidade teórica de fonte C_3 (Equação 3.4 – item 3.2.2.1). O parâmetro que apresentou os resultados práticos mais próximos dos teóricos foi escolhido para quantificar a concentração de carbono originário de fonte C_3 nas próximas etapas do trabalho.

3.2.2.4. Comparação da mensuração de fonte C_3 entre sucos tropicais e néctares de goiaba produzidos sem e com aditivos

Para avaliar a influência dos aditivos na quantificação de fonte C_3 foram produzidos cinco sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba sem aditivos e cinco com aditivos. Essas bebidas foram produzidas com concentrações de sólidos solúveis e porcentagens de polpa dentro dos limites mínimos estabelecidos pela legislação brasileira.

Os sucos tropicais não adoçados foram produzidos utilizando-se 50% de polpa a 7°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Já os néctares *light* foram elaborados mantendo-se a utilização de 35% de polpa a 7°Brix determinados por lei para a produção de néctares de goiaba (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Em ambas as bebidas, não houve adição de açúcar de cana (BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

As quantidades de fonte C_3 nas bebidas produzidas sem e com aditivos foram calculadas de acordo com o item 3.2.2.3 e comparadas estatisticamente utilizando o Teste *t* para amostras pareadas, com nível de significância igual a 5% (ASSISTAT, 2011).

Os aditivos utilizados na produção dos sucos tropicais adoçados e dos néctares convencionais, bem como suas respectivas quantidades foram: ácido ascórbico (0,05g/100mL), ácido cítrico (0,3g/100mL) e aroma idêntico ao natural de goiaba

(0,03g/100mL). Para os sucos tropicais não adoçados foram: ácido cítrico (0,3g/100mL), benzoato de sódio (0,05g/100mL) e metabissulfito de sódio (0,004g/100mL). Já para os néctares *light* foram os mesmos adicionados aos néctares convencionais, além dos edulcorantes acessulfame de potássio (0,04g/100mL) e sucralose (0,03g/100mL). Essas quantidades foram informadas por indústrias produtoras de bebidas de frutas, com exceção do benzoato e metabissulfito de sódio que foram determinados por Brasil (2007).

3.2.2.5. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba

Para determinar a legalidade dos produtos comerciais de goiaba foi necessária a criação do limite de legalidade, o qual fornece a concentração mínima de fonte C_3 que uma bebida deve apresentar para ser considerada legal, perante a lei. Uma vez que cada produto apresenta um PIQ específico, os mesmos tiveram um limite de legalidade próprio.

Para os sucos tropicais adoçados de goiaba, o limite de legalidade foi obtido pela mensuração teórica da quantidade de fonte C_3 , calculada pelo balanço de massa de sólidos solúveis (Equação 3.4), em sucos tropicais adoçados com 11; 11,5; 12 até 15°Brix e 45% de polpa a 7°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003). Os valores obtidos foram relacionados com as respectivas concentrações de sólidos solúveis. A curva resultante originou o limite de legalidade.

O mesmo foi feito para néctares de goiaba com 10; 10,5; 11 até 14°Brix e 35% de polpa a 7°Brix (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003).

Os sucos tropicais não adoçados, os néctares *light* e as polpas, necessariamente, não podiam conter açúcar de cana em sua composição (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009). Assim, deveriam apresentar 100% de fonte C_3 , independentemente do °Brix das amostras.

3.2.2.6. Determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba

Para determinar a legalidade nos sucos tropicais adoçados e néctares comerciais de goiaba foram calculadas faixas de quantificação mínima e máxima de fonte C_3 para cada bebida comercial. Essas faixas foram obtidas agrupando-se o valor isotópico de δa

(sólidos insolúveis extraídos das bebidas comerciais – padrão interno) com dois valores isotópicos de δb (valores mais leve e mais pesado dos açúcares de cana), juntamente com o valor isotópico de δp (bebida como um todo ou seu respectivo açúcar purificado, conforme o item 3.2.2.3), nas Equações 3.1 e 3.2.

Esses valores foram plotados em gráfico de dispersão e relacionados com o °Brix das amostras. Neste mesmo gráfico, foram inseridos os valores do limite de legalidade. Quando a faixa de quantificação ficou acima ou se sobrepôs ao limite de legalidade, a bebida foi considerada como legal. Caso toda a faixa tenha ficado abaixo deste limite, então foi classificada como adulterada, conforme a lei.

Nos sucos tropicais não adoçados, néctares *light* e polpas, agrupou-se o valor isotópico de δa (sólidos insolúveis extraídos das bebidas comerciais – padrão interno) e de δp (produto como um todo ou seu respectivo açúcar purificado, conforme o item 3.2.2.3), nas Equações 3.1 e 3.2. Nestes cálculos, o valor isotópico de δb , referente ao açúcar de cana, foi considerado igual à zero, uma vez que esses produtos não podem conter esse ingrediente em suas formulações (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Análise isotópica dos açúcares de cana e dos aditivos

Trabalhos publicados recentemente 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 3.1). Outras pesquisas realizadas com sucos e polpas de caju (FIGUEIRA et al. 2011c) e néctares de pêssego (NOGUEIRA et al., 2011) indicaram valores menores de -12,98 e -12,83‰, respectivamente. Essas variações podem ter ocorrido pelo fato dos açúcares de cana analisados nas diferentes pesquisas terem sido coletados em safras diferentes, portanto, 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 (irradiação, 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 .

Não houve diferença estatística entre os quatro tipos de açúcares de cana analisados (Tabela 3.1). Esse dado corrobora com o obtido por Figueira et al. (2011b).

Tabela 3.1. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos açúcares de cana. Banco de dados para δb .

Açúcar	n	Média \pm Desvio padrão (menor/maior)
Cristal	9	$-12,93\text{a}^1 \pm 0,19$ (-12,62/-13,17)
Refinado	5	$-13,29\text{a} \pm 0,62$ (-12,78/-14,09)
Líquido	2	$-12,94\text{a} \pm 0,23$ (-12,77/-13,10)
Líquido invertido	3	$-13,38\text{a} \pm 0,42$ (-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 ($-29,91 \pm 0,19\text{‰}$) e do metabissulfito de sódio ($-29,68 \pm 0,19\text{‰}$) foram semelhantes aos de plantas com metabolismo fotossintético C_3 , enquanto que os 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 isotópicos intermediários entre as fontes C_3 e C_4 .

Os valores isotópicos do ácido ascórbico e do ácido cítrico foram próximos aos obtidos por Figueira et al. (2011a), os quais obtiveram valores de $-12,17$ e $-13,45\text{‰}$, respectivamente. O valor do benzoato de sódio foi semelhante ao encontrado por Figueira et al. (2011c), os quais encontraram valor de $-29,46\text{‰}$. Já os valores do acessulfame de potássio e da sucralose corroboraram com os dados de Nogueira (2008), com valores de $-28,31$ e $-18,49\text{‰}$, respectivamente. No entanto, o valor isotópico do metabissulfito de sódio obtido no presente estudo foi ligeiramente mais leve ao obtido por Figueira et al. (2011c), de $-23,56\text{‰}$. Na literatura especializada, não foram encontrados trabalhos que determinassem o valor isotópico de aroma de goiaba.

3.3.2. Análise isotópica e definição do melhor parâmetro de δp para quantificação prática de fonte C₃ em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório

Como era esperado, os valores isotópicos dos sucos tropicais adoçados e néctares produzidos em laboratório, bem como de seus respectivos açúcares purificados, ficaram mais leves à medida que se aumentou a porcentagem de polpa adicionada (Tabela 3.2).

Também, ambas as bebidas apresentaram valores isotópicos mais leves (menos carbono-13) em relação aos seus respectivos açúcares purificados (Tabela 3.2), uma vez que o processo de purificação dos açúcares remove os sólidos insolúveis que apresentam valores isotópicos mais leves.

Os valores isotópicos dos sólidos insolúveis não se alteraram em ambos os produtos, com valor mínimo de -29,33 e máximo de -30,08‰, independentemente da quantidade de polpa (fonte C₃) ou açúcar de cana (fonte C₄) adicionada (Tabela 3.2). Isso ocorreu pelo fato dos sólidos insolúveis serem usados, no presente estudo, como referência isotópica interna.

Tabela 3.2. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório (δp) e das suas frações: açúcares purificados (δp) e sólidos insolúveis (δa).

Nº	Polpa (%) ¹	δp		δp		δa	
		Bebidas	Desvio padrão	Açúcares purificados	Desvio padrão	Sólidos insolúveis	Desvio padrão
Sucos tropicais adoçados							
132	10	-13,90	0,02	-13,49	0,01	-29,86	0,02
133	15	-14,52	0,07	-14,03	0,01	-29,95	0,11
134	20	-15,03	0,03	-14,57	0,01	-29,59	0,11
135	25	-15,00	0,05	-14,50	0,04	-30,00	0,03
136	30	-16,09	0,11	-15,58	0,04	-29,54	0,00
137	35	-16,19	0,15	-15,26	0,06	-29,87	0,13
138	40	-17,26	0,06	-15,85	0,13	-29,91	0,07
139	45	-17,54	0,07	-16,15	0,09	-29,38	0,05
140	50	-17,73	0,10	-16,39	0,04	-29,92	0,02
141	55	-18,69	0,01	-17,04	0,11	-29,66	0,15
142	60	-18,77	0,09	-16,95	0,08	-30,02	0,00
Néctares convencionais							
101	10	-13,98	0,01	-14,21	0,11	-29,33	0,03
102	15	-14,04	0,05	-13,78	0,07	-29,93	0,12
103	20	-14,78	0,14	-14,62	0,01	-29,44	0,06
104	25	-15,16	0,01	-15,03	0,06	-30,08	0,10
105	30	-15,79	0,04	-15,05	0,01	-29,70	0,12
106	35	-17,06	0,04	-16,01	0,03	-29,42	0,08
107	40	-16,71	0,05	-15,85	0,01	-29,82	0,09
108	45	-18,02	0,10	-16,58	0,02	-29,50	0,08
109	50	-17,90	0,04	-17,02	0,03	-29,88	0,03
110	55	-18,56	0,04	-16,80	0,09	-29,77	0,03
111	60	-19,43	0,03	-17,64	0,02	-29,45	0,09

¹porcentagem de polpa corrigida a 7°Brix.

Para calcular a quantidade prática de fonte C_3 das bebidas produzidas em laboratório (Tabela 3.3) foram utilizados os valores do enriquecimento isotópico relativo dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 3.2), do açúcar de cana em δb (-12,67‰) e das bebidas produzidas em laboratório ou dos seus respectivos açúcares purificados em δp (Tabela 3.2), nas Equações 3.1 e 3.2.

Como o valor isotópico das bebidas como um todo em δp apresentou a menor média dos erros (1,48 para os sucos tropicais adoçados e 2,50 para os néctares – Tabela 3.3), este foi escolhido para mensurar a quantidade de fonte C_3 nas demais etapas do trabalho.

Tabela 3.3. Comparação entre os valores teóricos (balanço de massa de sólidos solúveis) e práticos (mensurados no IRMS) de fonte C₃ nos dois diferentes parâmetros de δp em sucos tropicais adoçados e néctares de goiaba produzidos em laboratório.

Nº	Polpa (%) ¹	C ₃ teórico (%)	C ₃ prático (%)			
			$\delta_{SI} \times \delta_B$	Erro (%) ²	$\delta_{SI} \times \delta_{AP}$	Erro (%)
Sucos tropicais adoçados						
132	10	6,36	7,16	0,79	4,77	1,59
133	15	9,55	10,71	1,16	7,87	1,68
134	20	12,73	13,95	1,22	11,23	1,50
135	25	15,91	13,44	2,46	10,56	5,35
136	30	19,09	20,27	1,18	17,25	1,84
137	35	22,27	20,47	1,81	15,06	7,21
138	40	25,45	26,62	1,17	18,45	7,01
139	45	28,64	29,14	0,51	20,83	7,81
140	50	31,82	29,33	2,48	21,57	10,25
141	55	35,00	35,43	0,43	25,72	9,28
142	60	38,18	35,16	3,02	24,67	13,51
Média				1,48		
Desvio padrão				0,86		
Néctares convencionais						
101	10	7,00	7,86	0,86	9,24	2,24
102	15	10,50	7,94	2,56	6,43	4,07
103	20	14,00	12,58	1,42	11,63	2,37
104	25	17,50	14,30	3,20	13,56	3,94
105	30	21,00	18,32	2,68	13,98	7,02
106	35	24,50	26,21	1,71	19,94	4,56
107	40	28,00	23,56	4,44	18,54	9,46
108	45	31,50	31,79	0,29	23,23	8,27
109	50	35,00	30,39	4,61	25,28	9,72
110	55	38,50	34,44	4,06	24,15	14,35
111	60	42,00	40,29	1,71	29,62	12,38
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|; $\delta_{SI} \times \delta_B$ – valores isotópicos dos sólidos insolúveis extraídos das bebidas de goiaba produzidas em laboratório (δ_a) vs. valores isotópicos das bebidas de goiaba produzidas em laboratório (δ_p); $\delta_{SI} \times \delta_{AP}$ – valores isotópicos dos sólidos insolúveis extraídos das bebidas de goiaba produzidas em laboratório (δ_a) vs. valores isotópicos dos açúcares purificados extraídos das bebidas de goiaba produzidas em laboratório (δ_p).

3.3.3. Comparação da mensuração de fonte C₃ entre sucos tropicais e néctares de goiaba produzidos sem e com aditivos

Comparando-se os resultados da quantificação de fonte C₃ entre sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de goiaba produzidos sem ($26,75 \pm 1,75$ e $21,58 \pm 2,37\%$, respectivamente) e com aditivos ($25,68 \pm 1,97$ e $23,00 \pm 0,15\%$, respectivamente) não foi observada diferença estatística entre eles. As pequenas quantidades de aditivos C₄ adicionadas aos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais não foram suficientes para alterar a composição isotópica dos mesmos, uma vez que ambas as bebidas já apresentavam açúcar de cana (C₄) em suas composições.

Os sucos tropicais não adoçados produzidos sem aditivos também não diferiram estatisticamente dos com aditivos ($97,11 \pm 0,61$ e $96,45 \pm 0,69\%$, respectivamente). Como a concentração de fonte C₃ nessas bebidas se aproxima de 100%, uma vez que as mesmas não podem conter açúcar de cana em suas formulações, os aditivos C₄ tornam-se representativos. Todavia, nessas bebidas foram utilizados três tipos de aditivos: o ácido cítrico, o benzoato e o metabissulfito de sódio. Dentre eles, somente o ácido cítrico apresentou valor isotópico de fonte C₄, como visto no item 3.3.1. Em função disso, é provável que a pequena quantidade de ácido cítrico adicionada nos sucos tropicais não adoçados não tenha sido significativa em relação às demais matérias-primas.

No entanto, os néctares *light* de goiaba produzidos sem aditivos ($97,36 \pm 1,75\%$) foram diferentes dos produzidos com aditivos ($90,80 \pm 1,90\%$). Este tipo de bebida também possui sua concentração de fonte C₃ próxima de 100%, uma vez que o açúcar de cana é totalmente substituído por edulcorantes naturais ou artificiais. Porém, ao contrário dos sucos tropicais não adoçados, os néctares *light* foram elaborados com maior quantidade de aditivos 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 3.3.1. Assim, os aditivos adicionados foram mais representativos na composição isotópica do produto final. Tanto isto é verdade que as bebidas *light* formuladas com aditivos apresentaram menor quantidade de fonte C₃, em relação às produzidas sem os mesmos.

Todos os comportamentos isotópicos das bebidas de goiaba apresentados nos itens 3.3.2 e 3.3.3 – desde a escolha do melhor parâmetro para δp até a influência do uso de aditivos – foram iguais e invariavelmente 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).

3.3.4. Desenvolvimento do limite de legalidade para polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba

Para os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de goiaba, o limite de legalidade foi obtido de acordo com o balanço de massa mostrado na Tabela 3.4.

Vale salientar que, apesar dos sucos tropicais adoçados serem semelhantes aos néctares, cada bebida teve seu limite de legalidade específico (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Balanço de massa (teórico) para obtenção do limite de legalidade para sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de goiaba.

Nº	Polpa			Açúcar		Água		Bebida		Limite de Legalidade (% fonte C ₃)
	%	°Brix	g	°Brix	g	°Brix	g	°Brix	g	
Sucos tropicais adoçados										
174	45	7	112,5	100	19,63	0	117,88	11,0	250	28,64
175	45	7	112,5	100	20,88	0	116,63	11,5	250	27,39
176	45	7	112,5	100	22,13	0	115,38	12,0	250	26,25
177	45	7	112,5	100	23,38	0	114,13	12,5	250	25,20
178	45	7	112,5	100	24,63	0	112,88	13,0	250	24,23
179	45	7	112,5	100	25,88	0	111,63	13,5	250	23,33
180	45	7	112,5	100	27,13	0	110,38	14,0	250	22,50
181	45	7	112,5	100	28,38	0	109,13	14,5	250	21,72
182	45	7	112,5	100	29,63	0	107,88	15,0	250	21,00
Néctares convencionais										
183	35	7	87,5	100	18,88	0	143,63	10,0	250	24,50
184	35	7	87,5	100	20,13	0	142,38	10,5	250	23,33
185	35	7	87,5	100	21,38	0	141,13	11,0	250	22,27
186	35	7	87,5	100	22,63	0	139,88	11,5	250	21,30
187	35	7	87,5	100	23,88	0	138,63	12,0	250	20,42
188	35	7	87,5	100	25,13	0	137,38	12,5	250	19,60
189	35	7	87,5	100	26,38	0	136,13	13,0	250	18,85
190	35	7	87,5	100	27,63	0	134,88	13,5	250	18,15
191	35	7	87,5	100	28,88	0	133,63	14,0	250	17,50

Os sucos tropicais não adoçados e os néctares *light* 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 3.3.3, a porcentagem de fonte C₃ nesses produtos ficou abaixo do esperado. Além disso, nos néctares *light*, 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 *light*: $90,80 - 1,90 = 88,90\%$). As polpas de goiaba foram analisadas isotopicamente como se fossem sucos tropicais não adoçados.

3.3.5. Análise isotópica e determinação da legalidade das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba

A legalidade nas bebidas comerciais de goiaba foi determinada calculando-se a porcentagem mínima e a máxima de fonte C₃ nesses produtos. Para isso, utilizaram-se os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 3.5), o valor isotópico mais leve (-14,09‰) e o mais pesado (-12,62‰) dos açúcares de cana em δb (Tabela 3.1) e os valores isotópicos das bebidas comerciais de goiaba em δp (Tabela 3.5), conforme definido no item 3.3.2, por meio das Equações 3.1 e 3.2.

Para os sucos tropicais não adoçados, néctares *light* e polpas de goiaba, o valor de δb , referente ao açúcar de cana, foi considerado igual à zero, uma vez que esses produtos não podem conter esse ingrediente em suas formulações (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003; BRASIL, 2009).

Tabela 3.5. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba e dos seus respectivos sólidos insolúveis.

N°	°Brix	Δa		δp	
		Sólidos insolúveis	Desvio padrão	Produto	Desvio padrão
Sucos tropicais adoçados					
160	12,70	-29,74	0,14	-16,93	0,14
161	12,30	-30,06	0,05	-16,64	0,04
173	11,70	-29,33	0,18	-28,64	0,17
Sucos tropicais não adoçados					
162	6,9	-30,21	0,11	-28,97	0,17
163	6,6	-30,27	0,20	-28,62	0,06
164	6,4	-29,31	0,19	-28,56	0,05
165	6,8	-30,72	0,09	-28,40	0,01
Polpas					
1	10,25	-30,02	0,18	-29,16	0,06
83	9,00	-28,74	0,09	-28,79	0,14
84	8,73	-29,95	0,06	-29,17	0,02
Néctares convencionais					
14	13,50	-29,26	0,05	-16,44	0,17
15	13,10	-29,67	0,14	-15,92	0,07
154	12,07	-31,38	0,10	-17,54	0,06
155	12,55	-30,12	0,10	-18,19	0,11
156	12,03	-29,47	0,02	-17,49	0,01
Néctares <i>light</i>					
157	3,47	-28,91	0,08	-23,62	0,02
158	4,73	-29,92	0,11	-28,28	0,05
159	3,63	-29,80	0,03	-27,55	0,04

Das três marcas de sucos tropicais adoçados analisadas, uma foi classificada como ilegal (amostra 161 – Figura 3.1 A), pois apresentou toda sua faixa de quantificação de fonte C_3 abaixo do limite de legalidade (LL). Apesar do rótulo da amostra 173 informar que a mesma se tratava de um suco tropical adoçado, esta bebida apresentou porcentagem de fonte C_3 muito próxima de 100% (média de 95,67% - Figura 3.1 A). Em função disso, é provável que esse produto tenha sido elaborado sem adição de açúcar, ou mesmo, pouca quantidade deste ingrediente.

A Figura 3.1 B mostra que dentre as quatro marcas de sucos tropicais não adoçados analisadas, duas (amostras 162 e 164) ficaram acima do limite de legalidade e,

por isso, em acordo com a legislação brasileira quanto a não adição de açúcar de cana em suas composições. As outras duas (amostras 163 e 165) ficaram abaixo do limite de legalidade, sendo classificadas como ilegais.

Dentre as polpas, as três amostras analisadas (amostras 1, 83 e 84) respeitaram as determinações do MAPA (Figura 3.1 B).

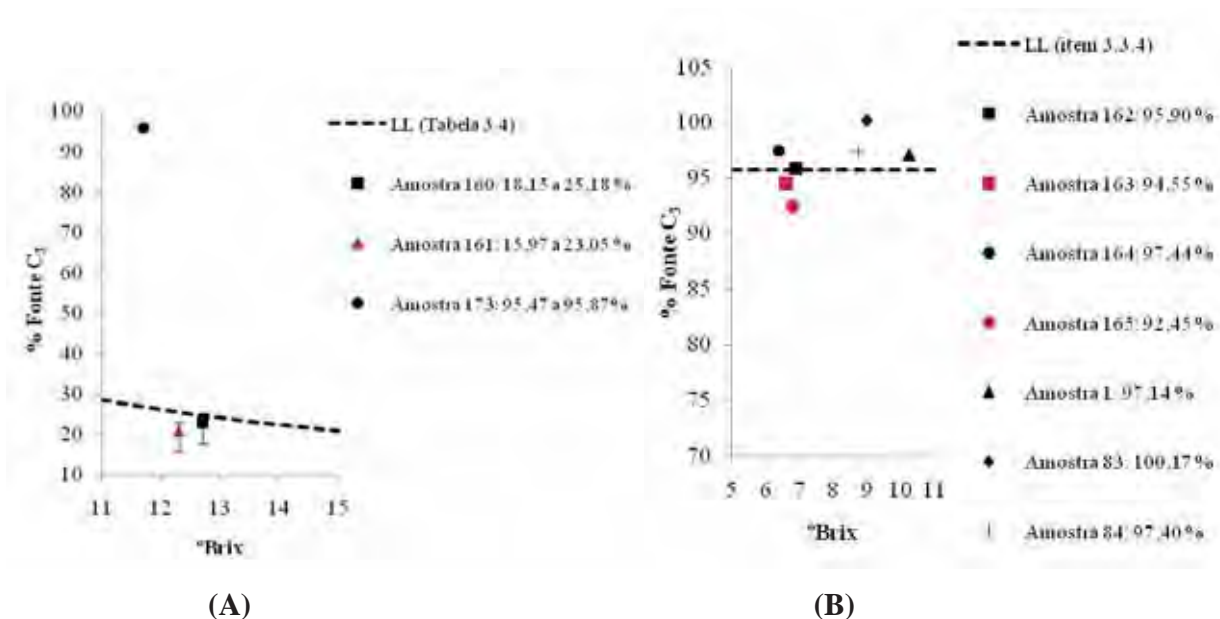


Figura 3.1. Curva de legalidade para os sucos tropicais adoçados (A), não adoçados e polpas (B) de goiaba.

Todas as cinco marcas de néctares convencionais estavam acima do limite de legalidade e, portanto, de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira (Figura 3.2 A).

Das três marcas de néctares *light*, duas tiveram essa mesma classificação (amostras 158 e 159), enquanto que a amostra 157 foi considerada ilegal (Figura 3.2 B).

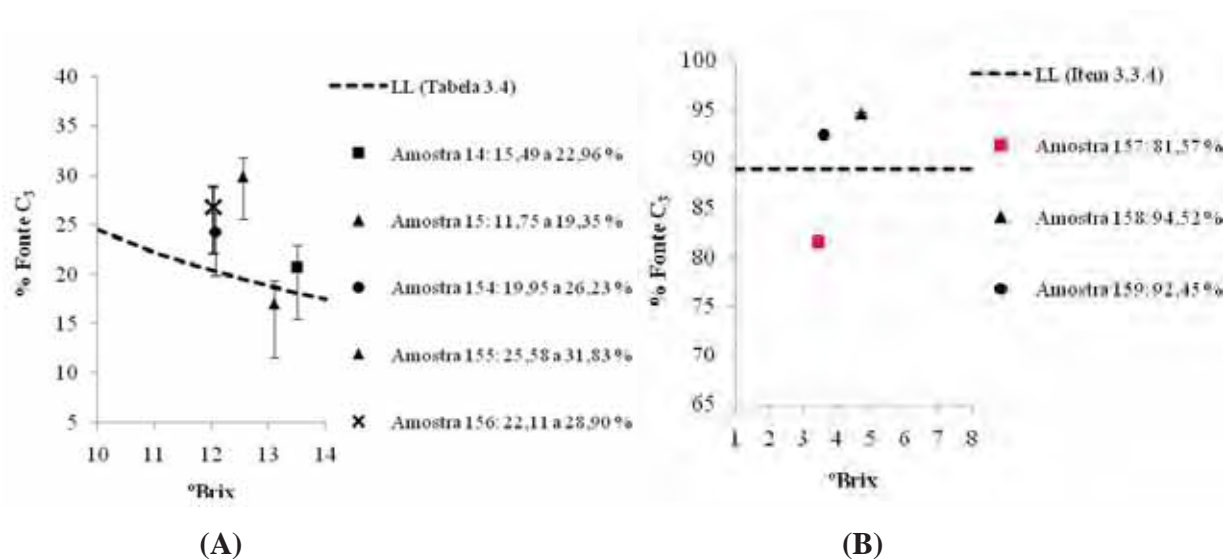


Figura 3.2. Curva de legalidade para os néctares convencionais (A) e *light* (B) de goiaba.

É importante observar que a metodologia de análise isotópica do carbono em sucos tropicais não adoçados e néctares *light* é eficiente para detectar adição de açúcar ilegal nesses produtos. Porém, é impossível determinar se a porcentagem de polpa de goiaba empregada em suas formulações corresponde aos 50 e 35% determinados por lei para cada bebida, respectivamente (BRASIL, 2003). Por isso, pode-se dizer que a análise isotópica do carbono nesses tipos de bebidas não é totalmente segura para afirmar se um produto está em conformidade ou não com a lei. Para isso, novos estudos precisariam ser realizados combinando-se outros isótopos estáveis.

Em pesquisas semelhantes realizadas com néctares convencionais de maçã (FIGUEIRA, 2008), maracujá (DINIZ, 2010), uva (FIGUEIRA et al., 2010b) e laranja (FIGUEIRA et al., 2011a), todas as bebidas estavam de acordo com a lei. Somente uma marca de néctar *light* de uva, dentre seis amostras analisadas, foi classificada como fraudada (FIGUEIRA et al., 2010b). Em sucos de uva, dentre oito marcas, duas foram classificadas como adulteradas (FIGUEIRA et al., 2010a), assim como, três das cinco marcas de sucos de caju (FIGUEIRA et al., 2011c).

Apesar de todos esses estudos serem semelhantes entre si, cada sabor e tipo de bebida estudada apresentam um PIQ específico, que gerou um limite de legalidade

próprio para cada produto. O limite de legalidade foi uma importante inovação metodológica que possibilitou identificar as bebidas ilegais conforme as normas estabelecidas pelo MAPA.

3.4. CONCLUSÕES

Das três marcas de sucos tropicais adoçados, quatro não adoçados, três polpas, cinco néctares convencionais e três *light* analisadas, uma de suco tropical adoçado, duas de sucos tropicais não adoçados e uma de néctar *light* foram classificadas como ilegais.

A metodologia de análise isotópica do carbono utilizada no presente estudo mensurou com eficiência a quantidade de fonte C₃ nos sucos tropicais adoçados e néctares convencionais comerciais de goiaba, permitindo identificar com segurança os produtos fraudados. No entanto, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

3.5. 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).

3.6. REFERÊNCIAS

ASSISTAT. **Assistência estatística por prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva**: versão 7.6 beta. Campina Grande: DEAG-CTRN-UFCG, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCÓÓLICAS. O setor. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://abir.org.br/categoria/o-setor/>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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.

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 União, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 5, de 15 de janeiro de 2007. Aprova o Regulamento Técnico sobre “Atribuição de Aditivos e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos”. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 jan. 2007. Disponível em: <http://anvisa.gov.br/legis/resol/2007/rdc/05_170107rdc.htm>. Acesso em: 26 jan. 2012.

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 União, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 12, p. 133-149, 1957.

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.

FIGUEIRA, R. **Análise isotópica da variabilidade natural do carbono-13 em suco, néctar e refrigerante de maçã (*Pyrus malus*, L.).** 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

FIGUEIRA, R. et al. 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.

JEZEK, J.; SUHAJ, M. Application of capillary isotachopheresis for fruit juice. **Journal of Chromatography A**, v. 17, n. 1-2, p. 185-189, 2001.

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.

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**, v. 271, p. 31-38, 1993.

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 Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

NOGUEIRA, A. M. P. et al. 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.

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.

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.

REID, L. M.; O'DONNELL, C. P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 7, p. 344-353, 2006.

ROSSMANN, A. et al. 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**, v. 340, p. 21-29, 1997.

ROSSMANN, A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. **Food Reviews International**, v. 17, p. 347-81, 2001.

VERKOUTEREN, R. M. Strategies and practicalities in the production and use of gas standard materials. In: GROOT, P. A. **Handbook of stable isotope analytical techniques**. Amsterdam: Elsevier, 2004. chap. 43, p. 944-956.

CAPÍTULO IV

ESTUDO COMPARATIVO: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE MANGA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar análises físico-químicas em polpas, sucos tropicais e néctares de manga para compará-los quanto à adequação aos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Seis amostras de polpas, sete sucos tropicais (quatro não adoçados e três adoçados) e nove néctares (seis convencionais e três *light*) foram analisadas quanto ao teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, acidez total e açúcares totais. Seguindo-se os parâmetros determinados por lei, as polpas também foram analisadas para concentração de sólidos totais, além do *ratio*. Dentre as bebidas, todas as marcas de sucos tropicais e néctares apresentaram resultados condizentes com a legislação em vigor. No entanto, o mesmo não ocorreu com as polpas, sendo que uma amostra apresentou valor de açúcares totais acima do máximo permitido, enquanto que outras duas apresentaram valores de sólidos totais abaixo do mínimo. Ou seja, dentre vinte e duas amostras analisadas, três não respeitaram as determinações do MAPA.

Palavras-chave: *Mangifera indica*, parâmetros físico-químicos, Padrões de Identidade e Qualidade.

COMPARATIVE STUDY: PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSES AND BRAZILIAN LEGISLATION OF MANGO PULP, TROPICAL JUICES AND NECTARS

SUMMARY

The objective of this work was to carry out physical-chemical analyses in mango pulps, tropical juices and nectars to compare them for suitability to the Identity and Quality Standards established by Brazilian law. Six samples of pulps, seven tropical juices (four unsweetened and three sweetened) and nine nectars (six conventional and three light) were analyzed for soluble solids (°Brix), pH, total acidity and total sugars. Following the

parameters set by law, the pulps were also analyzed for total solids concentration and ratio. Among the beverages, all trademarks of tropical juices and nectars showed results consistent with the legislation. However, this didn't occur with the pulps which had a sample with a total sugar value above the maximum allowed, while the other two had values below the minimum total solids. That is, among twenty two samples analyzed, three didn't comply with the determinations of the Brazilian law.

Keywords: *Mangifera indica*, physical-chemical parameters, Identity and Quality Standards.

4.1. INTRODUÇÃO

A manga é originária da Ásia e é uma das mais importantes culturas tropicais. Os portugueses, que deram nome à fruta, foram responsáveis por sua introdução no Ocidente, plantando-a no Brasil por volta de 1700 (MANGO, 2011).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2011), que contabilizou os dados de manga (*Mangifera indica*, L.), goiaba (*Psidium guajava*, L.) e mangostão (*Garcinia mangostana*, L.) juntos, o mundo produziu em 2009 quase 33 milhões de toneladas das três frutas tropicais. Todavia, a manga é, certamente, a mais importante das três fruteiras.

A Índia, o maior produtor mundial, é responsável por praticamente 42% do total, com uma produção quase quatro vezes maior que a China, a segunda colocada no ranking. O Brasil ocupa a sétima posição nessa classificação, participando com 3,7% (FAO, 2011).

De acordo com o portal de fruticultura Toda Fruta (2011), coordenado pela Unesp de Jaboticabal, a manga ocupa o quarto lugar em relação ao cultivo tropical mundial, depois da banana, do abacaxi e do abacate.

Em 2010, o Brasil colheu 1,19 milhões de toneladas de manga (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2011). A maior parte da produção está localizada nas regiões Nordeste e Sudeste, com participação de 71,2 e 27,3%, respectivamente. O grande destaque é o Estado da Bahia, com praticamente 43% da produção total, seguido de São Paulo, com 18% (IBGE, 2011).

O consumo de manga *in natura* é, sem dúvida, predominante (MAGALHÃES et al., 2008). No entanto, sua industrialização é uma excelente alternativa

para a manutenção de seus atributos de qualidade, podendo ser processada na forma de polpas, sucos, néctares, desidratados, entre outros (OLIVEIRA, 2006).

Nos últimos anos, as vendas de frutas processadas na forma de polpas, sucos e néctares vêm aumentando significativamente no mercado brasileiro devido a diversas razões como melhora dos produtos oferecidos, praticidade, aumento de renda dos consumidores, valor nutritivo, bem como preocupação em adquirir alimentos mais saudáveis.

No entanto, a fiscalização dos mesmos é muito importante para garantir à população produtos de qualidade certificada. O conhecimento da composição físico-química de polpas, sucos e néctares comerciais faz-se necessário para monitorar se os mesmos encontram-se de acordo com a legislação vigente. No Brasil, o controle de qualidade de bebidas a base de frutas é realizado tendo como referência os PIQs, definidos pelo MAPA, que indicam as características físicas, químicas e organolépticas, estabelecendo limites mínimos e máximos específicos para cada tipo de produto.

Dessa forma, a polpa de manga é definida como o produto não fermentado e não diluído, obtido da parte comestível da manga, através de processo tecnológico adequado, com teor mínimo de sólidos totais (BRASIL, 2000). O PIQ da polpa de manga estabelece concentração mínima de sólidos solúveis de 11°Brix; pH mínimo de 3,3 e máximo de 4,5; acidez total mínima de 0,32g de ácido cítrico/100g; teores máximos de açúcares totais de 17g/100g e mínimo de sólidos totais de 14g/100g de polpa (BRASIL, 2000).

Suco tropical de manga é a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da manga (BRASIL, 2003). Os teores de polpa de frutas utilizados na elaboração do suco tropical deverão ser superiores aos estabelecidos para o néctar das respectivas frutas (BRASIL, 2009). Quando adicionado de açúcar, o suco tropical 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). É vedada a designação de "suco tropical" a bebida que não necessite de água na sua elaboração e que não seja proveniente de fruta de origem tropical (BRASIL, 2003).

O suco tropical não adoçado de manga deve conter, no mínimo, 60% de polpa na sua formulação; teor mínimo de sólidos solúveis de 10°Brix; acidez total mínima de 0,30g de ácido cítrico/100g e açúcares totais máximos de 14g/100g de suco

(BRASIL, 2003). O adoçado deve conter, no mínimo, 50% de polpa; 11°Brix; 0,20g de ácido cítrico/100g e 8g de açúcares totais/100g de suco (BRASIL, 2003).

Néctar de manga é a bebida não fermentada, obtida da dissolução, em água potável, da parte comestível da manga e açúcares, destinado ao consumo direto, podendo ser adicionado de ácidos (BRASIL, 2003). O PIQ para néctar de manga estabelece mínimo de 40% de polpa; teor de sólidos solúveis maior ou igual a 10°Brix; mínimos de 0,20g de ácido cítrico/100g e 7g de açúcares totais/100g de néctar (BRASIL, 2003).

Bebida de baixa caloria (*light*) é a bebida não-alcoólica, hipocalórica, que tenha o conteúdo de açúcares adicionado normalmente na bebida convencional inteiramente substituído por edulcorante hipocalórico ou não-calórico, natural ou artificial, em conjunto ou separadamente (BRASIL, 2009).

Com base nessas informações, o objetivo deste trabalho foi realizar análises físico-químicas em polpas, sucos tropicais e néctares de manga de diferentes marcas comercializadas no mercado brasileiro e compará-las quanto à adequação aos PIQs estabelecidos pelo MAPA.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Amostras

Quatro amostras de polpas de manga foram doadas por diferentes indústrias produtoras de sucos e néctares de frutas. Outras duas foram compradas, no primeiro semestre de 2010, em supermercados de Botucatu/SP, assim como quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, seis néctares convencionais e três *light* de manga. Todos os produtos foram adquiridos em triplicata (cada embalagem representando uma repetição), com o mesmo número de lote, dentro do prazo de validade e mantidos a temperatura ambiente, em suas embalagens originais, até a realização das análises.

As amostras foram alcinhas com diferentes números para manter a identidade de seus fabricantes.

4.2.2. Análises físico-químicas

Antes das análises, os produtos foram homogeneizados. Em seguida, os mesmos foram analisados para teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, acidez total e açúcares

totais. Seguindo-se os parâmetros determinados por lei, as polpas também foram analisadas para concentração de sólidos totais, além do *ratio*.

4.2.2.1. Sólidos solúveis em °Brix (SS)

As amostras foram injetadas diretamente em densímetro digital (Mettler; modelo KEM DA-310) para a leitura de densidade ($D_{20/20}$). O valor da densidade foi convertido para °Brix através do uso de tabela específica para o equipamento.

4.2.2.2. Potencial hidrogeniônico (pH)

A leitura do pH foi realizada em peagômetro digital (Micronal; modelo B474), calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

4.2.2.3. Acidez total em ácido cítrico (AT)

A determinação da acidez total foi realizada segundo a técnica descrita por Brasil (2005), por titulometria. Foram pesados 10g de amostra em um béquer de 250mL e adicionados 50mL de água deionizada. Esta solução foi colocada em peagômetro e mantida sob agitação enquanto procedeu-se a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N até pH 8,2 - 8,4. Os resultados foram obtidos a partir da Equação 4.1 e expressos em g de ácido cítrico/100g de amostra.

$$AT = \frac{N * V * 64}{A * 1000} * 100 \quad (4.1)$$

Sendo: N = normalidade da solução de NaOH: 0,1;

V = volume médio de NaOH gasto na titulação em mL;

64 = número de equivalente grama do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$);

A = massa de amostra em grama.

4.2.2.4. *Ratio*

É a relação entre °Brix e acidez total (Equação 4.2). Os resultados desta análise são adimensionais.

$$Ratio = \frac{^{\circ}Brix}{Acidez\ total} \quad (4.2)$$

4.2.2.5. Açúcares totais (AçT)

É a soma dos açúcares redutores em glicose e dos açúcares não redutores em sacarose. Os resultados foram obtidos por meio da Equação 4.3 e expressos em g de açúcares totais/100g de amostra.

$$AçT = AR \text{ em glicose} + ANR \text{ em sacarose} \quad (4.3)$$

Sendo: AR = açúcares redutores;

ANR = açúcares não redutores.

A quantificação de AR foi obtida por método titulométrico baseado na redução de cobre pelos grupos redutores dos açúcares, segundo Eynon Lane, utilizando solução de Fehling (método adaptado de COPERSUCAR, 1978). Os resultados foram obtidos por meio da Equação 4.4 e expressos em g de glicose/100g de amostra.

$$AR = \frac{T * D * 1000}{V} \quad (4.4)$$

Sendo: T = título do licor de Fehling;

D = fator de diluição da amostra;

V = volume médio de amostra gasta na titulação em mL.

O ANR foi obtido pela Equação 4.5:

$$ANR = (ART \text{ em glicose} - AR \text{ em glicose}) * 0,95 \quad (4.5)$$

Sendo: ART = açúcares redutores totais.

Para determinar o valor de ART, foi utilizado o mesmo método titulométrico que para o AR (COPERSUCAR, 1978), porém com hidrólise ácida da amostra a 60°C. Os resultados foram obtidos pela Equação 4.6 e expressos em g de glicose/100g de amostra.

$$ART = \frac{T * D * 1000}{V} \quad (4.6)$$

Sendo: T = título do licor de Fehling;

D = fator de diluição da amostra;

V = volume médio de amostra gasta na titulação em mL.

4.2.2.6. Sólidos totais (ST)

Para determinar os sólidos totais seguiu-se a metodologia proposta por Brasil (2005). Pesou-se analiticamente cerca de 5g de amostra em cápsula de porcelana previamente aquecida a 105°C por 2 horas, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. A cápsula contendo a amostra foi levada ao banho-maria fervente para evaporar lentamente até a secura. Em seguida, a mesma foi colocada em estufa a 105°C por 2 horas, resfriada em dessecador e pesada. As operações de aquecimento por 30 minutos e resfriamento foram repetidas até peso constante. Os resultados foram obtidos conforme a Equação 4.7 e expressos em g de resíduo seco/100g de amostra.

$$ST = \frac{100 * N}{A} \quad (4.7)$$

Sendo: N = número de grama de resíduo seco;

A = número de grama da amostra.

4.2.3. Análise estatística

As comparações estatísticas foram realizadas entre suco tropical não adoçado *vs.* adoçado e néctar convencional *vs.* *light* para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total e açúcares totais) utilizando o programa ASSISTAT (2011), pelo Teste *t*, com nível de significância igual a 5%.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas polpas de manga, todos os parâmetros analisados apresentaram altos coeficientes de variação, com exceção do pH (Tabela 4.1). Segundo Chitarra e Chitarra (1990), a capacidade reguladora de alguns derivados de frutos pode levar a grande variação na acidez total, sem que isto afete grandemente o pH. Os altos coeficientes de variação se devem, principalmente, aos valores discrepantes obtidos para a amostra 3 (Tabela 4.1). De acordo com a embalagem deste produto, tratava-se de uma polpa concentrada, o que explica os valores mais elevados em relação aos demais produtos. Todavia, de acordo com Brasil (2009), as polpas de fruta não podem ser concentradas.

Além disso, a composição química das frutas pode variar em função dos tratos culturais, variedade, condições climáticas, do estágio de maturação dos frutos, entre outros fatores (CARDELLO e CARDELLO, 1998; PINHEIRO et al., 2006).

Apesar dessa variação, as concentrações de sólidos solúveis (°Brix) das polpas analisadas condizem com a legislação brasileira (Tabela 4.1).

Branco e Gasparetto (2005), ao caracterizarem físico-quimicamente polpa de manga proveniente da variedade ‘Haden’, obtiveram valor de 17°Brix. Pontes (2008) organizou os resultados de análises físico-químicas de várias variedades de mangas cultivadas no Brasil, obtidos por diferentes autores, em uma tabela. Nela, os sólidos solúveis variaram entre 14,1 a 19,0°Brix. O valor médio de sólidos solúveis obtido no presente estudo (16,03°Brix) foi menor em relação ao obtido por Branco e Gasparetto (2005), mas dentro do intervalo apresentado por Pontes (2008). Essas pesquisas evidenciam, mais uma vez, a grande variabilidade neste tipo de produto.

Todas as amostras de polpa atenderam aos valores de pH determinados por lei (Tabela 4.1). Segundo Silva et al. (2005), o pH é de suma importância para a

formulação de produtos alimentícios, uma vez que nunca deve ser superior a 4,5, visto que acima deste valor pode favorecer o crescimento do *Clostridium botulinum*.

Quanto à acidez total, mesmo com o valor mínimo encontrado na análise (0,32g de ácido cítrico/100g) sendo semelhante ao valor mínimo estabelecido por lei, todas as amostras estavam de acordo com a legislação brasileira (Tabela 4.1). A determinação de acidez pode fornecer um dado valioso na apreciação do estado de conservação de um produto alimentício. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera, quase sempre, a concentração dos íons de hidrogênio (BRASIL, 2005).

O *ratio* é uma das melhores formas de avaliação do sabor, sendo mais representativo que a medição isolada de açúcares ou da acidez. Com ela, tem-se uma boa idéia do equilíbrio entre esse dois componentes, porém, deve-se especificar o teor mínimo de sólidos e o máximo de acidez (CHITARRA e CHITARRA, 1990), mas a legislação brasileira menciona apenas o teor mínimo desses dois parâmetros.

Ainda, observando-se os resultados da Tabela 4.1, foi possível notar que a amostra 3 extrapolou o teor máximo de açúcares totais permitido por lei. Enquanto a legislação brasileira previa máximo de 17% (BRASIL, 2003), essa amostra apresentou valor de 22,45% (Tabela 4.1). Conforme mencionado anteriormente, a amostra 3 é uma polpa concentrada, o que explica este fato.

Em relação ao teor de sólidos totais, as amostras 99 e 100 apresentaram valores abaixo do mínimo exigido pelas normas do MAPA (13,09 e 12,50%, respectivamente – Tabela 4.1) que preconiza mínimo de 14% (BRASIL, 2000).

Tabela 4.1. Análises físico-químicas das polpas de manga.

N°	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	Ratio	AçT (g/100g)	ST (g/100g)
2	14,40	3,97	0,48	29,8	9,62	14,29
3	28,00	3,91	0,69	40,6	22,45	28,56
60	15,30	4,02	0,42	36,4	10,69	15,53
82	14,40	4,26	0,32	43,6	11,16	14,87
99	12,30	3,91	0,56	22,0	9,26	13,09
100	11,80	4,13	0,37	31,9	8,34	12,50
Média	16,03	4,03	0,47	34,1	11,92	16,47
Desvio padrão	6,02	0,14	0,14	7,84	5,26	6,03
Coefficiente de variação (%)	37,52	3,42	28,58	23,03	44,10	36,58
PIQ¹	mín. 11,0	mín. 3,3 máx. 4,5	mín. 0,32	-	máx. 17,0	mín. 14,0

¹BRASIL (2000).

Os sucos tropicais de manga são fundamentalmente constituídos por polpa, água, aditivos e, no caso dos adoçados, açúcares. Como discutido anteriormente, é comum a polpa apresentar variações em sua composição química, o que refletirá no produto final. Além disso, cada empresa possui sua própria formulação, variando as quantidades de sacarose, água e aditivos.

Apesar disso, tanto o suco tropical não adoçado como o adoçado respeitaram os seus respectivos teores mínimos de sólidos solúveis (Tabela 4.2). Ao comparar esse parâmetro dos dois tipos de bebidas entre si, não foi encontrada diferença estatística, apesar dos sucos tropicais adoçados possuírem um valor médio levemente maior em relação ao não adoçado (Tabela 4.2). Embora os sucos tropicais adoçados sejam acrescidos de açúcar, prática que eleva a concentração de sólidos solúveis das bebidas, a quantidade adicionada pelas indústrias não foi suficiente para diferenciá-los estatisticamente dos não adoçados.

No entanto, esse fato fica claro ao comparar as médias de açúcares totais, as quais diferiram entre o suco tropical não adoçado e adoçado (Tabela 4.2). Em relação a esse parâmetro, todos os sucos tropicais enquadraram-se na lei (Tabela 4.2).

O pH, apesar de ser um parâmetro importante na análise de produtos alimentícios, tais como influência na palatabilidade, desenvolvimento de microrganismo, equipamento para o processamento, entre outros (CHAVES, 1993), não é aludido pelo PIQ

para sucos tropicais de manga. Dessa forma, recorreu-se a literatura para comparar os resultados deste trabalho. Santos et al. (2005), ao analisarem parâmetros físico-químicos de sucos tropicais de manga de diferentes marcas comerciais brasileiras, obtiveram valores de pH na faixa de 2,97 a 3,89. As médias dos resultados para os sucos tropicais não adoçados e adoçados (3,37 e 3,77, respectivamente), apresentadas na Tabela 4.2, estão inseridas no intervalo obtido por Santos et al. (2005).

A legislação brasileira estabelece o valor mínimo de 0,30g de ácido cítrico/100g para os sucos tropicais não adoçados de manga (BRASIL, 2003). Ainda que a média obtida no presente estudo esteja dentro do valor permitido, o resultado foi muito superior ao esperado (0,80g de ácido cítrico/100g – Tabela 4.2). Lembrando que o suco tropical não adoçado é composto basicamente por polpa, água e aditivos, era esperado que o produto tivesse seu teor de acidez próximo ao da polpa utilizada em sua formulação ou mesmo inferior. Como observado anteriormente, as polpas do presente estudo tiveram média de 0,5g de ácido cítrico/100g. No entanto, as empresas utilizam acidulante (ácido cítrico) na formulação dessas bebidas, aumentando, conseqüentemente, a acidez do produto final. Além disso, conforme consta nos rótulos desses produtos, os mesmos devem ser diluídos para o consumo, fazendo com que as indústrias, provavelmente, adicionem quantidades mais expressivas do aditivo.

Em relação à acidez total dos sucos tropicais adoçados, todas as marcas analisadas estavam de acordo com as normas do MAPA (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Análises físico-químicas dos sucos tropicais de manga.

Nº	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	AçT (g/100g)
Sucos tropicais não adoçados				
11	12,10	3,38	0,85	8,15
12	11,40	3,34	0,71	7,65
13	10,00	3,24	0,88	7,30
97	11,60	3,52	0,76	8,66
Média	11,28a²	3,37a	0,80a	7,94^a
Desvio padrão	0,90	0,12	0,08	0,59
Coefficiente de variação (%)	7,98	3,44	9,84	14,41
PIQ¹	mín. 10,0	-	mín. 0,30	máx. 14,0
Sucos tropicais adoçados				
94	12,80	3,70	0,29	11,64
95	11,50	3,93	0,21	9,44
98	11,50	3,67	0,27	9,54
Média	11,93a	3,77b	0,26b	10,21b
Desvio padrão	0,75	0,14	0,04	1,24
Coefficiente de variação (%)	6,29	3,78	16,22	14,11
PIQ¹	mín. 11,0	-	mín. 0,20	mín. 8,0

¹BRASIL (2003); ²comparação estatística entre suco tropical não adoçado vs. adoçado para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total e açúcares totais). Letras em comum não diferem estatisticamente (Teste *t*, $\alpha = 0,05$).

Os teores de sólidos solúveis encontrados nas diferentes marcas de néctares convencionais não variaram de maneira expressiva (Tabela 4.3). As pequenas diferenças podem ser explicadas pelo fato de cada indústria ter sua própria receita. Porém, todos os valores respeitaram o mínimo de 10°Brix fixado pelo MAPA (Tabela 4.3).

Para os açúcares totais, todas as marcas de néctares convencionais estavam de acordo com lei (Tabela 4.3).

A legislação brasileira para bebidas de baixa caloria não menciona a concentração mínima de sólidos solúveis e açúcares totais que este tipo de bebida deve conter. Assim, não foi possível avaliar os néctares *light* de manga como sendo legais ou ilegais perante a lei, sob esses dois aspectos.

Estatisticamente, como era esperado, os teores de sólidos solúveis e açúcares totais dos néctares convencionais diferiram dos *light* (Tabela 4.3). Isso ocorreu

porque, nos produtos *light*, o açúcar é totalmente substituído por edulcorantes naturais e/ou artificiais (BRASIL, 2009).

Quanto ao pH dos néctares de manga, a lei também é omissa. Porém, Silva et al. (2005), ao analisar físico-quimicamente quatro marcas de néctares de manga comercializadas em Fortaleza/CE, encontraram valores variando entre 3,27 e 3,53. Conforme mostra a Tabela 4.3, as médias dos resultados para néctares convencionais e *light* (3,31 e 3,50, respectivamente) corresponderam aos dados encontrados por Silva et al. (2005).

Todos os néctares, tanto os convencionais como os *light*, enquadraram-se no valor mínimo de acidez total estabelecido pelas normas do MAPA (Tabela 4.3).

A acidez e, conseqüentemente o pH dessas bebidas, é corrigida pelas indústrias pelo uso de acidulantes, principalmente o ácido cítrico. Isso explica a pouca variação dos resultados entre as diferentes marcas analisadas, como também, a semelhança estatística ao comparar as bebidas convencionais e *light* para esses dois parâmetros (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Análises físico-químicas dos néctares de manga.

Nº	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	AçT (g/100g)
Néctares convencionais				
4	14,50	3,43	0,34	11,99
5	11,50	3,35	0,32	10,73
6	12,40	3,32	0,31	10,44
7	12,30	3,31	0,36	10,59
8	12,40	3,10	0,35	10,79
93	13,20	3,32	0,29	11,63
Média	12,72a²	3,31a	0,33a	11,03^a
Desvio padrão	1,03	0,11	0,03	0,63
Coefficiente de variação (%)	8,07	3,32	8,04	5,69
PIQ¹	mín. 10,0	-	mín. 0,20	mín. 7,0
Néctares <i>light</i>				
9	4,20	3,24	0,35	3,30
10	4,10	3,15	0,34	2,54
96	4,80	4,10	0,23	3,31
Média	4,37b	3,50a	0,31a	3,05b
Desvio padrão	0,38	0,52	0,07	0,44
Coefficiente de variação (%)	8,67	15,00	21,71	34,07
PIQ¹	-	-	-	-

¹BRASIL (2003); ²comparação estatística entre néctar convencional vs. *light* para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total e açúcares totais). Letras em comum não diferem estatisticamente (Teste *t*, $\alpha = 0,05$).

4.4. CONCLUSÕES

Das seis amostras de polpa de manga analisadas, metade estava em desacordo com as normas da legislação vigente.

Dentre as bebidas, todas as quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, seis néctares convencionais e três *light* respeitaram a lei.

Ou seja, de vinte e dois produtos de manga, três estavam inadequados aos PIQs estabelecidos pelo MAPA.

4.5. 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).

4.6. REFERÊNCIAS

ASSISTAT. **Assistência estatística por Prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva**: versão 7.6 beta. Campina Grande: DEAG-CTRN-UFCG, 2011.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de misturas de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura utilizando Modelo de Casson. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 183-189, 2005.

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 União, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

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 União, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2005. 1018 p.

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 União, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

CARDELLO, H. M. A. B.; CARDELLO, L. Teor de vitamina C, atividade de ascorbato oxidase e perfil sensorial de manga (*Mangifera indica*, L.) Var. Haden, durante o amadurecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 211-217, 1998.

CHAVES, J. B. P. **Noções de microbiologia e conservação de alimentos**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 1993.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças**: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL-FAEPE, 1990. 320 p.

COPERSUCAR. **Controle químico da fabricação de açúcar**. Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 1978. 127 p.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. Food and agricultural commodities production. 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo agropecuário 2010. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl1.asp?c=1613&n=0&u=0&z=&i=P>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

MAGALHÃES, E. F. et al. Estabilidade do suco tropical de manga (*Mangifera indica*, L.) envasado pelos processos *hot fill* e asséptico. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 39, n. 1, p. 77-84, 2008.

MANGO. Encyclopædia Britannica Online. 2011. Disponível em: <<http://britannica.com/EBchecked/topic/362003/mango>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

OLIVEIRA, A. B. **Caracterização físico-química, química e bioquímica do suco tropical de manga (*Mangifera indica*, L.) não adoçado obtido pelo processo *hot fill***. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

PINHEIRO A. M. et al. Avaliação química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas integrais: abacaxi, caju e maracujá. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 98-103, 2006.

PONTES, M. M. M. **Polpa de manga processada por alta pressão hidrostática: aspectos microbiológicos, nutricionais, sensoriais e a percepção do consumidor**. 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Instituto de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

SANTOS, G. M. et al. Parâmetros físico-químicos de sucos tropicais de manga e de goiaba de diferentes marcas comerciais brasileiras. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 57., 2005, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, 2005.

SILVA, R. A. et al. Avaliação físico-química e sensorial de néctares de manga de diferentes marcas comercializadas em Fortaleza/CE. **Publication UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, Ponta Grossa, v. 11, n. 3, p. 21-26, 2005.

TODA FRUTA. Notícias Agrolink, edição 13, fev. 2007. Disponível em: <<http://todafruta.com.br/portal/icNoticiaAberta.asp?idNoticia=1357>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

CAPÍTULO V

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS, SUCOS TROPICAIS E NÉCTARES DE GOIABA QUANTO À ADEQUAÇÃO AOS PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE ESTABELECIDOS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar físico-quimicamente, polpas, sucos tropicais e néctares de goiaba a fim de averiguar se os mesmos atendiam aos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) exigidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foram analisadas três polpas, sete sucos tropicais (quatro não adoçados e três adoçados) e oito néctares (cinco convencionais e três *light*) quanto ao teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico (vitamina C). Seguindo-se os parâmetros determinados por lei, as polpas também foram analisadas para concentração de sólidos totais. Os dezoito produtos analisados estavam de acordo com a legislação em vigor.

Palavras-chave: *Psidium guajava*, parâmetros físico-químicos, legislação brasileira.

PHYSICAL-CHEMICAL EVALUATION OF GUAVA PULP, TROPICAL JUICES AND NECTARS AS TO ADEQUATION FOR IDENTIFY AND QUALITY STANDARDS ESTABLISHED BY BRAZILIAN LEGISLATION

SUMMARY

This work aimed to evaluate physico-chemical guava pulps, tropical juices and nectars to ascertain whether they met the Identity and Quality Standards required by Brazilian legislation. Three pulps, seven tropical juices (four unsweetened and three sweetened) and eight nectars (five conventional and three light) were analyzed for soluble solids (° Brix), pH, total acidity, total sugars and ascorbic acid (vitamin C). Following the parameters set by law, the pulps were also analyzed for total solids concentration. The eighteen products analyzed were in according to the legislation.

Palavras-chave: *Psidium guajava*, physical-chemical parameters, Brazilian legislation.

5.1. INTRODUÇÃO

A goiaba é originária da América Tropical (sul da América Central e norte da América do Sul). O Brasil está entre um dos seus principais produtores mundiais, juntamente com a Índia, Paquistão, México, Egito e Venezuela (GAVIOLI e TAKAKURA, 2001).

A quantidade de goiaba produzida no país, em 2010, foi de 316 mil toneladas. As principais regiões produtoras foram Sudeste e Nordeste, cada uma participando com praticamente 41% da produção nacional. O Estado de São Paulo, maior produtor, correspondeu a 31% desse total, seguido de Pernambuco, com 29% (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2011).

Em 2004, o volume de sucos e néctares de frutas vendidos no Brasil foi de 253 milhões de litros, passando para 426 milhões em 2008. O de goiaba representou 6%, apresentando uma tendência de crescimento, o que mostra a sua importância econômica no mercado nacional (Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não-Alcoólicas – ABRIR, 2012).

Isso se deve tanto pelas suas características sensoriais de aroma e sabor muito apreciados, como por ser considerada uma fruta nutricionalmente valiosa, principalmente no que diz respeito ao seu conteúdo de ácido ascórbico. Segundo Manica et al. (2005 apud SCREMIN, 2007), a goiaba é considerada uma das melhores fontes de vitamina C, com valores de seis a sete vezes superiores aos dos frutos cítricos.

Além disso, de maneira geral, a elaboração manual de sucos de frutas tornou-se um inconveniente ao ritmo de vida acelerado da sociedade (LEE e COATES, 1999) e, por isso, o consumidor brasileiro tem demonstrado interesse em consumir produtos "prontos para o consumo".

A crescente quantidade de produtos derivados de frutas que vem sendo desenvolvidos e lançados no mercado nacional exigem do setor a adequação dos padrões de qualidade e segurança de seus produtos aos níveis exigidos pelos consumidores cada vez mais conscientes e por legislações cada vez mais rigorosas (Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária – EMBRAPA, 2011).

No Brasil, o controle de qualidade de bebidas a base de frutas é realizado tendo como referência os PIQs, definidos pelo MAPA, que indicam as características físicas, químicas e organolépticas específicas para cada tipo de produto.

Dessa forma, polpa de goiaba é o produto não fermentado e não diluído, obtido da parte comestível da goiaba, através de processo tecnológico adequado, com teor mínimo de sólidos totais (BRASIL, 2000). O PIQ da polpa de goiaba estabelece concentração mínima de sólidos solúveis de 7°Brix; pH mínimo de 3,5 e máximo de 4,2; acidez total mínima de 0,40g de ácido cítrico/100g; teores máximos de açúcares totais de 15g/100g; mínimos de 40mg de ácido ascórbico/100g e 9g de sólidos totais/100g de polpa (BRASIL, 2000).

Suco tropical de goiaba é a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa da goiaba (BRASIL, 2003). Os teores de polpas de frutas utilizados na elaboração do suco tropical deverão ser superiores aos estabelecidos para o néctar das respectivas frutas (BRASIL, 2009). Quando adicionado de açúcar, o suco tropical 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). É vedada a designação de "suco tropical" a bebida que não necessite de água na sua elaboração e que não seja proveniente de fruta de origem tropical (BRASIL, 2003).

O suco tropical não adoçado de goiaba deve conter, no mínimo, 50% de polpa; teor de sólidos solúveis de 6°Brix; acidez total de 0,30g de ácido cítrico/100g e de 30mg de ácido ascórbico/100g de suco (BRASIL, 2003). O adoçado deve conter, no mínimo, 45% de polpa; 11°Brix; 0,12g de ácido cítrico/100g; 8g de açúcares totais/100g e 26mg de ácido ascórbico/100g de suco (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 adicionado de ácidos (BRASIL, 2003). O PIQ para néctar de goiaba estabelece mínimos de 35% de polpa; 10°Brix; 0,10g de ácido cítrico/100g; 7g de açúcares totais/100g e 14mg de ácido ascórbico/100g de néctar (BRASIL, 2003).

Bebida de baixa caloria (*light*) é a bebida não-alcoólica, hipocalórica, que tenha o conteúdo de açúcares adicionado normalmente na bebida convencional

inteiramente substituído por edulcorante hipocalórico ou não-calórico, natural ou artificial, em conjunto ou separadamente (BRASIL, 2009).

A partir dessas informações, o objetivo deste trabalho foi avaliar físico-quimicamente, polpas, sucos tropicais e néctares comerciais de goiaba a fim de averiguar se os mesmos atendiam aos PIQs exigidos MAPA.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Amostras

Três amostras de polpas de goiaba foram doadas por diferentes indústrias que processam bebidas de frutas. Quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, cinco néctares convencionais e três *light* de goiaba foram obtidas em supermercados de Botucatu/SP, no primeiro semestre de 2010. Foram compradas três embalagens de cada produto, com o mesmo número de lote, dentro do prazo de validade e mantidas a temperatura ambiente até a realização das análises.

As amostras foram alcunhadas com diferentes números para manter a identidade de seus fabricantes.

5.2.2. Análises físico-químicas

Antes das análises, os produtos foram homogeneizados. Em seguida, os mesmos foram analisados para teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico. Seguindo-se os parâmetros determinados por lei, as polpas também foram analisadas para concentração de sólidos totais.

5.2.2.1. Sólidos solúveis em °Brix (SS)

As amostras foram injetadas diretamente em densímetro digital (Mettler; modelo KEM DA-310) para a leitura de densidade ($D_{20/20}$). O valor da densidade foi convertido para °Brix através do uso de tabela específica para o equipamento.

5.2.2.2. Potencial hidrogeniônico (pH)

A leitura do pH foi realizada em peagômetro digital (Micronal; modelo B474), calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

5.2.2.3. Acidez total em ácido cítrico (AT)

A determinação da acidez total foi realizada segundo a técnica descrita por Brasil (2005), por titulometria. Foram pesados 10g de amostra em um béquer de 250mL e adicionados 50mL de água deionizada. Esta solução foi colocada em peagômetro e mantida sob agitação enquanto procedeu-se a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N até pH 8,2 - 8,4. Os resultados foram obtidos a partir da Equação 5.1 e expressos em g de ácido cítrico/100g de amostra.

$$AT = \frac{N * V * 64}{A * 1000} * 100 \quad (5.1)$$

Sendo: N = normalidade da solução de NaOH: 0,1;

V = volume médio de NaOH gasto na titulação em mL;

64 = número de equivalente grama do ácido cítrico (C₆H₈O₇);

A = massa de amostra em grama.

5.2.2.4. Açúcares totais (AçT)

É a soma dos açúcares redutores em glicose e dos açúcares não redutores em sacarose. Os resultados foram obtidos por meio da Equação 5.2 e expressos em g de açúcares totais/100g de amostra.

$$AçT = AR \text{ em glicose} + ANR \text{ em sacarose} \quad (5.2)$$

Sendo: AR = açúcares redutores;

ANR = açúcares não redutores.

A quantificação de AR foi obtida por método titulométrico baseado na redução de cobre pelos grupos redutores dos açúcares, segundo Eynon Lane, utilizando solução de Fehling (método adaptado de COPERSUCAR, 1978). Os resultados foram obtidos por meio da Equação 5.3 e expressos em g de glicose/100g de amostra.

$$AR = \frac{T * D * 1000}{V} \quad (5.3)$$

Sendo: T = título do licor de Fehling;

D = fator de diluição da amostra;

V = volume médio de amostra gasta na titulação em mL.

O ANR foi obtido pela Equação 5.4:

$$ANR = (ART \text{ em glicose} - AR \text{ em glicose}) * 0,95 \quad (5.4)$$

Sendo: ART = açúcares redutores totais.

Para determinar o valor de ART foi utilizado o mesmo método titulométrico que para o AR (COPERSUCAR, 1978), porém com hidrólise ácida da amostra a 60°C. Os resultados foram obtidos pela Equação 5.5 e expressos em g de glicose/100g de amostra.

$$ART = \frac{T * D * 1000}{V} \quad (5.5)$$

Sendo: T = título do licor de Fehling;

D = fator de diluição da amostra;

V = volume médio de amostra gasta na titulação em mL.

5.2.2.5. Ácido ascórbico (AA)

Os teores de vitamina C foram obtidos segundo Strohecker e Henning (1967), por titulometria. Pesou-se 1g de amostra, protegida da luz e oxigenação, e completou-se com ácido oxálico 0,5% refrigerado para 100mL em um balão volumétrico. Foram pipetados 5mL desse extrato em um erlenmeyer de 125mL e adicionados 50mL de água deionizada.

Então, procedeu-se à titulação com solução de Tillman (DFI-2,6-dicloro-fenol-indofenol) 0,02% refrigerada e padronizada, até o ponto de viragem róseo claro.

Os resultados foram obtidos a partir da Equação 5.6 e expressos em mg de ácido ascórbico/100g de amostra.

$$AA = \frac{T * V * 100}{A * V_e * 1000} * 100 \quad (5.6)$$

Sendo: T = título da solução de Tillman;

V = volume médio da solução de Tillman gasto na titulação em mL;

A = massa de amostra em grama;

V_e = volume de extrato: 5mL.

5.2.2.6. Sólidos totais (ST)

Para determinar os sólidos totais seguiu-se a metodologia proposta por Brasil (2005). Pesou-se analiticamente cerca de 5g de amostra em cápsula de porcelana previamente aquecida a 105°C por 2 horas, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. A cápsula contendo a amostra foi levada ao banho-maria fervente para evaporar lentamente até a secura. Em seguida, a mesma foi colocada em estufa a 105°C por 2 horas, resfriada em dessecador e pesada. As operações de aquecimento por 30 minutos e resfriamento foram repetidas até peso constante. Os resultados foram obtidos conforme a Equação 5.7 e expressos em g de resíduo seco/100g de amostra.

$$ST = \frac{100 * N}{A} \quad (5.7)$$

Sendo: N = número de grama de resíduo seco;

A = número de grama da amostra.

5.2.3. Análise estatística

As comparações estatísticas foram realizadas entre os diferentes tipos de produtos (polpa vs. suco tropical não adoçado vs. adoçado vs. néctar convencional vs. *light*) para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico) utilizando o programa ASSISTAT (2011), pelo Teste *t*, com nível de significância igual a 5%.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sólidos solúveis em °Brix (SS)

As concentrações de sólidos solúveis de todos os produtos estavam de acordo com as normas do MAPA (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3). Entretanto, a legislação brasileira para bebidas de baixa caloria não estabelece limites para esse parâmetro. Assim, não foi possível avaliar os néctares *light* como sendo legais ou ilegais perante a lei, sob esse aspecto.

Os sólidos solúveis indicam a quantidade, em gramas, dos sólidos que se encontram dissolvidos no produto (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Nas bebidas de frutas, esses sólidos são constituídos principalmente por açúcares.

Analisando-se as Tabelas 5.1 e 5.2, foi possível notar que a média dos teores de sólidos solúveis das polpas foi levemente maior do que dos sucos tropicais não adoçados (9,33 e 6,68°Brix, respectivamente). Os sucos tropicais não adoçados são fabricados com polpa, água e aditivos. A adição de água diminui a concentração de sólidos solúveis da bebida comercial, fato confirmado por esses resultados.

Por outro lado, os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais apresentaram valores semelhantes entre si e maiores em relação às polpas e sucos não adoçados (12,23 e 12,65°Brix, respectivamente – Tabelas 5.2 e 5.3). Tanto o suco tropical adoçado quanto o néctar convencional são preparados com polpa, açúcar, água e aditivos. Portanto, são bebidas semelhantes entre si em relação à sua composição. A diferença é a quantidade de polpa e açúcar utilizada em cada produto. Conseqüentemente, era esperado que ambos apresentassem valores próximos. Além disso, a adição de açúcar nessas bebidas eleva suas concentrações de sólidos solúveis, o que explica os valores mais elevados em relação aos demais produtos.

Também era esperado que os néctares *light* tivessem o menor teor de

sólidos solúveis, fato confirmado na Tabela 5.3 (3,94°Brix). Isso porque, nos produtos *light*, o açúcar é totalmente substituído por edulcorantes naturais e/ou artificiais (BRASIL, 2009).

Vale ressaltar que as variações na composição dos sucos de frutas também são decorrentes da matéria-prima utilizada na fabricação como, por exemplo, a variedade da fruta. Somando-se a isso, cada empresa possui sua receita particular.

Potencial hidrogeniônico (pH)

Todas as amostras de polpa atenderam aos valores de pH determinados por lei (Tabela 5.1).

No entanto, a legislação brasileira é omissa em relação a esse parâmetro para sucos tropicais e néctares de goiaba.

Assim, recorreu-se a literatura para comparar os resultados deste trabalho. Fernandes et al. (2006), ao analisarem cinco marcas de sucos tropicais não adoçados comercializadas em Fortaleza/CE, encontraram valores de pH variando de 3,35 a 3,72. A média do presente estudo foi de 3,55 (Tabela 5.2), portanto, dentro do intervalo obtido por Fernandes et al. (2006).

Santos et al. (2005) avaliaram parâmetros físico-químicos de cinco marcas diferentes de sucos tropicais adoçados e obtiveram valores de pH na faixa de 3,10 a 3,83. Esses valores condizem com a média de 3,64, apresentada na Tabela 5.2.

O mesmo ocorreu para os néctares *light*. Ferreira et al. (2010) também analisaram cinco marcas de néctares *light*, com valores de pH entre 3,52 a 3,91. A média obtida neste trabalho foi de 3,50 (Tabela 5.3).

Todos esses resultados evidenciam que o pH não variou de maneira expressiva entre os diferentes produtos e pesquisas. De acordo com Chaves (1993), a determinação do pH é de grande relevância devido a vários fatores, tais como desenvolvimento de microorganismos, influência na palatabilidade, emprego de esterilização e escolha da embalagem que será utilizada para o alimento. Com base nessas informações, as indústrias corrigem o pH de seus produtos utilizando acidulantes, tornando-os mais adequados à conservação e aceitação pelos consumidores.

Acidez total em ácido cítrico (AT)

A análise de acidez total revelou que todos os produtos analisados respeitaram as determinações da lei (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Nos processos de industrialização índices de acidez em ácido cítrico do fruto ou polpa de goiaba de 0,8% são considerados satisfatórios (Pereira, 1995). Gouveia et al. (2004), encontraram média de 0,8% em polpas feitas com goiabas provenientes de plantas adubadas no semi-árido da Paraíba. Porém, Silva et al. (2009), obtiveram valores de 0,50 e 0,53%, ao analisar polpas provenientes da cultivar “Paluma”. Os valores apresentados por Silva et al. (2009) aproximam-se dos mensurados para as polpas do presente estudo, as quais ficaram em torno de 0,5% (Tabela 5.1).

Os sucos tropicais não adoçados apresentaram o maior teor de acidez (0,8% - Tabela 5.2). Lembrando que essas bebidas são compostas fundamentalmente por polpa, água e aditivos, era esperado que o mesmo tivesse seu teor de acidez próximo da polpa ou mesmo inferior. No entanto, as empresas utilizam acidulante como aditivo em sua composição, aumentando sua acidez. Além disso, conforme consta em seu rótulo, esse tipo de bebida deve ser diluída para o consumo, fazendo com que as indústrias provavelmente adicionem quantidades mais expressivas de ácido cítrico.

Os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais apresentaram teores de acidez menores em relação às polpas e sucos tropicais não adoçados (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3). Diferentemente das polpas e sucos tropicais não adoçados, tratam-se de bebidas prontas para o consumo. Por isso, é provável que as indústrias padronizem a concentração de ácidos desses produtos para favorecer sua palatabilidade. Além disso, a própria adição de açúcar nesses produtos faz com que ocorra queda nos teores de acidez.

O pH e a acidez total são inversamente proporcionais. No entanto, como discutido anteriormente, não houve variação de pH nos diferentes tipos de produtos. Chitarra e Chitarra (1990) citam que a capacidade reguladora de alguns derivados de frutos pode levar a grande variação na acidez total, sem que isto afete grandemente o pH.

Açúcares totais (AçT)

Todas as polpas, sucos tropicais adoçados e néctares convencionais de goiaba estavam de acordo com as normas do MAPA quanto à concentração de açúcares totais (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

No entanto, essa comparação não foi possível para os sucos não adoçados e néctares *light*, uma vez que a legislação brasileira não estabelece limites mínimos ou máximos para esses dois tipos de bebidas.

Sabendo-se que os sólidos solúveis são constituídos em sua maioria por açúcares, era esperado que os teores de açúcares totais nos diferentes tipos de produtos tivessem o mesmo comportamento discutido anteriormente para o teor de sólidos solúveis. Isso pôde ser confirmado pelos dados apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Ou seja, a média dos açúcares totais das polpas foi maior do que a dos sucos tropicais não adoçados (5,47 e 4,09%, respectivamente). Os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais apresentaram valores idênticos entre si e maiores em relação às polpas e sucos tropicais não adoçados (10,32%). E, os néctares *light*, tiveram a menor média (1,97%)

No entanto, como outros compostos participam na quantificação do °Brix além dos açúcares, estes últimos tiveram valores mensurados abaixo dos sólidos solúveis (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Ácido ascórbico (AA)

Em relação à concentração de ácido ascórbico, todos os produtos estavam de acordo com os PIQs estabelecidos pelo MAPA (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Todavia, esta foi a análise com o maior coeficiente de variação entre os parâmetros analisados (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Alguns autores, estudando os parâmetros físico-químicos de diferentes produtos a base de goiaba, encontraram valores de ácido ascórbico variando entre 37,05 e 48,09mg/100g para sucos integrais (CASTRO et al., 2007); 11,6 e 33,3mg/100g para sucos tropicais não adoçados (FERNANDES et al., 2006); 10,26 e 22,60mg/100g para sucos tropicais adoçados (SANTOS et al., 2005). Silva (2007) mostrou que o teor de vitamina C em suco tropical não adoçado de goiaba recém preparado foi de 38,41mg de ácido ascórbico/100g

e que, ao final de 250 dias de armazenamento à temperatura ambiente, caiu para 22,25mg/100g.

A degradação da vitamina C em sucos de frutas pode ocorrer em condições aeróbicas ou anaeróbicas, ambas levando à formação de pigmentos escuros (PERERA e BALDWIN, 2001). Esta vitamina também é rapidamente destruída pela ação da luz e sua estabilidade aumenta com o abaixamento da temperatura (BOBBIO e BOBBIO, 2003). Isso explica a grande variabilidade de resultados em um mesmo tipo de bebida.

No presente estudo não houve um comportamento específico para cada tipo de produto (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Sólidos totais (ST)

As três amostras de polpa obedeceram à legislação em vigor quanto ao teor de sólidos totais (Tabela 5.1). Os demais tipos de produtos não foram analisados quanto aos teores de sólidos totais, uma vez que esse parâmetro não é aludido pela legislação brasileira para bebidas de frutas.

Tabela 5.1. Análises físico-químicas das polpas de goiaba.

Nº	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	AçT (g/100g)	AA (mg/100g)	ST (g/100g)
1	10,25	3,91	0,45	6,42	70,11	9,50
83	9,00	4,16	0,41	4,87	72,75	10,06
84	8,73	4,10	0,55	5,11	69,23	9,23
Média	9,33a²	4,06a	0,47b	5,47a	70,70^a	9,60
Desvio padrão	0,81	0,13	0,07	0,83	1,83	0,42
Coefficiente de variação (%)	8,69	3,22	15,34	15,26	2,59	4,41
PIQ¹	mín. 7,0	mín. 3,5 máx. 4,2	mín. 0,40	máx. 15,0	mín. 40,0	mín. 9,0

¹BRASIL (2000); ²comparação estatística entre os diferentes produtos (polpa vs. suco tropical não adoçado vs. adoçado vs. néctar convencional vs. *light*) para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico) – Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Letras em comum não diferem estatisticamente (Teste *t*, $\alpha = 0,05$).

Tabela 5.2. Análises físico-químicas dos sucos tropicais de goiaba.

N°	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	AçT (g/100g)	AA (mg/100g)
Sucos tropicais não adoçados					
162	6,90	3,71	0,66	4,34	50,26
163	6,60	3,50	0,73	4,00	65,16
164	6,40	3,44	0,72	3,95	72,84
165	6,80	3,53	0,80	4,08	43,60
Média	6,68b²	3,55b	0,73a	4,09b	57,97a
Desvio padrão	0,22	0,12	0,06	0,17	13,40
Coefficiente de variação (%)	3,32	3,28	7,89	4,24	23,12
PIQ¹	mín. 6,0	-	mín. 0,30	-	mín. 30,0
Sucos tropicais adoçados					
160	12,70	3,68	0,29	10,51	41,99
161	12,30	3,66	0,30	10,47	70,62
173	11,70	3,59	0,26	9,98	35,49
Média	12,23c	3,64b	0,28c	10,32c	49,37a
Desvio padrão	0,50	0,05	0,02	0,30	18,69
Coefficiente de variação (%)	4,11	1,30	7,35	2,86	37,86
PIQ¹	mín. 11,0	-	mín. 0,12	mín. 8,0	mín. 26,0

¹BRASIL (2003); ²comparação estatística entre os diferentes produtos (polpa vs. suco tropical não adoçado vs. adoçado vs. néctar convencional vs. *light*) para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico) – Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Letras em comum não diferem estatisticamente (Teste *t*, $\alpha = 0,05$).

Tabela 5.3. Análises físico-químicas dos néctares de goiaba.

Nº	SS (°Brix)	pH	AT (g/100g)	AçT (g/100g)	AA (mg/100g)
Néctares convencionais					
14	13,50	3,39	0,33	10,75	50,49
15	13,10	3,46	0,32	10,94	86,02
154	12,07	3,73	0,32	9,66	43,57
155	12,55	3,86	0,27	10,74	50,12
156	12,03	3,78	0,32	9,81	30,26
Média	12,65c²	3,64b	0,31c	10,38c	52,09a
Desvio padrão	0,64	0,21	0,02	0,60	20,66
Coefficiente de variação (%)	5,09	5,67	7,65	5,75	39,65
PIQ¹	mín. 10,0	-	mín. 0,10	mín. 7,0	mín. 14,0
Néctares <i>light</i>					
157	3,47	3,60	0,33	1,61	69,87
158	4,73	3,73	0,32	2,45	79,87
159	3,63	3,72	0,27	1,85	43,50
Média	3,94d	3,68b	0,31c	1,97d	64,41a
Desvio padrão	0,69	0,07	0,03	0,43	18,79
Coefficiente de variação (%)	17,40	1,96	10,48	21,96	29,17
PIQ¹	-	-	-	-	-

¹BRASIL (2003); ²comparação estatística entre os diferentes produtos (polpa vs. suco tropical não adoçado vs. adoçado vs. néctar convencional vs. *light*) para uma mesma variável (teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais e ácido ascórbico) – Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Letras em comum não diferem estatisticamente (Teste *t*, $\alpha = 0,05$).

5.4. CONCLUSÕES

Todos os dezoito produtos a base de goiaba analisados estavam de acordo com a legislação em vigor.

5.5. 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).

5.6. REFERÊNCIAS

ASSISTAT. **Assistência estatística por Prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva**: versão 7.6 beta. Campina Grande: DEAG-CTRN-UFCG, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS. O setor. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://abir.org.br/categoria/o-setor/>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003. 238 p.

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 União, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

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 União, Brasília, DF, 09 set. 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2005. 1018 p.

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 União, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20271>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

CASTRO, M. C. et al. Análise química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas industrializados. **Diálogos & Ciência**: Revista da Rede de Ensino FTC, v. 5, n. 12, 2007.

CHAVES, J. B. P. **Noções de microbiologia e conservação de alimentos**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 1993.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças**: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL-FAEPE, 1990. 320 p.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças**: fisiologia e manuseio. 2. ed. rev. ampl. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 785 p.

- COPERSUCAR. **Controle químico da fabricação de açúcar**. Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 1978. 127 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA. Embrapa pesquisa melhoria na qualidade da produção de polpas de fruta congeladas. Disponível em: <http://cnpmf.embrapa.br/ultimas_noticias/r71-polpa_frutas.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2011.
- FERNANDES, A. G. et al. Sucos tropicais de acerola, goiaba e manga: avaliação dos Padrões de Identidade e Qualidade. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 53, n. 307. p. 302-308, 2006.
- FERREIRA, L. O. et al. Avaliação química e físico-química de néctares de goiaba light de diferentes marcas comercializadas em Lavras/MG. In: CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA, 19, 2010, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2010.
- GAVIOLI, V. O.; TAKAKURA, V. Goiaba oferece vantagens nutricionais e econômicas, **Revista Coopercitrus**, Bebedouro, v. 16, n. 182, p. 18-21, 2001.
- GOUVEIA, J. P. G. et al. Determinação de características físico-químicas da goiaba: goiabeiras adubadas no semi-árido da Paraíba. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 25-38, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo agropecuário 2010. Disponível em: <<http://ibge.gov.br>>. Acesso em: 06 dez. 2011.
- LEE, H. S.; COATES, G. A. Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: a storage study. **Food Chemistry**, v. 65, p.165-168, 1999.
- PEREIRA, F. M. **Cultura da goiabeira**. Jaboticabal: Funep, 1995. 47 p.
- PERERA, C. O.; BALDWIN, E. A. Biochemistry of fruits and its implication on processing. In: ARTHEY, D.; ASHURST, P. R. **Fruit processing: nutrition, products and quality management**. 2. ed. Garthersburg: Aspen, 2001. p. 19-33.
- PINHEIRO A. M. et al. Avaliação química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas integrais: abacaxi, caju e maracujá. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 98-103, 2006.
- SANTOS, G. M. et al. Parâmetros físico-químicos de sucos tropicais de manga e de goiaba de diferentes marcas comerciais brasileiras. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 57., 2005, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: SBPC, 2005.
- SCREMIN, F. F. **Influência do estado de maturação e das etapas de processamento na reologia e caracterização físico-química da polpa de goiaba (*Psidium guajava*, L.) pasteurizada**. 2007. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, D. S. **Estabilidade do suco tropical de goiaba (*Psidium guajava*, L.) não adoçado obtido pelos processos de enchimento à quente e asséptico**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SILVA, E. C. et al. Obtenção e avaliação de parâmetros físico-químicos da polpa de goiaba (*Psidium guajava*, L.), cultivar 'Paluma'. In: SEMANA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO IFMG CAMPUS BAMBUÍ, 2., 2009, Bambuí. **Anais...** Bambuí: IGMG, 2009.

STROHECKER, R.; HENNING, H. M. **Analisis de vitaminas: métodos comprobados**. Madrid: Paz Montalvo, 1967. 428 p.

CAPÍTULO VI

TEORES DE NUTRIENTES, VALORES ENERGÉTICOS E LEGALIDADE EM BEBIDAS NÃO-ALCOÓLICAS COMERCIAIS DE MANGA E DE GOIABA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi comparar os teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) e valores energéticos informados nos rótulos de bebidas não-alcoólicas comerciais de manga e de goiaba com os resultados encontrados em análises laboratoriais e padrões estabelecidos pela legislação brasileira. Dentre as bebidas de manga, foram analisadas quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, seis néctares convencionais e três *light*. Dentre as de goiaba, quatro sucos tropicais não adoçados, três adoçados, cinco néctares convencionais e três *light*. Os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais foram obtidos através de análise química dessas bebidas, enquanto que os seus valores energéticos foram estimados através de cálculo centesimal, utilizando fatores de conversão para carboidratos (4kcal/g), proteínas (4kcal/g) e gorduras totais (9kcal/g). Como os valores energéticos obtidos através dessas análises são expressos em kcal/100g, os mesmos foram transformados para kcal/200mL, com base no teor de sólidos solúveis (°Brix) e na densidade de cada bebida comercial, possibilitando a comparação com os valores informados em seus rótulos. Em seguida, os mesmos foram convertidos para kJ, utilizando fator aproximado de 4,2kJ para 1kcal. As bebidas cujos teores de nutrientes e valores energéticos obtidos em laboratório excederam o intervalo de tolerância de $\pm 20\%$, calculado a partir dos dados declarados em suas embalagens, foram consideradas fora dos padrões de qualidade. Das dezesseis bebidas comerciais de manga, metade declarou os teores de nutrientes e valores energéticos, em conjunto, de maneira correta em seus rótulos. Enquanto que, das quinze de goiaba, cinco puderam ser consideradas dentro dos padrões de qualidade. Para ambas as frutas, o suco tropical não adoçado foi o tipo de bebida que apresentou maior irregularidade.

Palavras-chave: *Mangifera indica*, *Psidium guajava*, composição centesimal.

NUTRIENTS CONTENTS, ENERGY VALUES AND LEGALITY IN COMMERCIAL MANGO AND GUAVA NON-ALCOHOLIC BEVERAGES

SUMMARY

The objective of this work was to compare nutrients contents (carbohydrates, protein and total fat) and energy values informed on the labels of commercial mango and guava non-alcoholic beverages with results found in laboratory tests and standards established by Brazilian legislation. Among the mango beverages, four trademarks of unsweetened tropical juices, three sweetened, six conventional nectars and three light were analyzed. Four guava unsweetened tropical juices, three sweetened, five conventional nectars and three light were also analyzed. The carbohydrate, protein and total fat contents were obtained by chemical analysis of these beverages, while their energy values were estimated by centesimal calculating, using conversion factors for carbohydrates (4kcal/g), protein (4kcal/g) and total fat (9kcal/g). As the energy values obtained through these analyses are expressed in kcal/100g, they were transformed to kcal/200mL, based on soluble solids contents (°Brix) and density of each commercial beverage, enabling comparison with the values informed on their labels. Then they were converted to kJ using approximately factor of 4.2kJ to 1kcal. The beverages whose nutrients contents and energy values obtained in the laboratory exceeded the tolerance of $\pm 20\%$, calculated from data informed in their packaging, were considered outside of quality standards. Of the sixteen commercial mango beverages, half had the nutrients contents and energy values together correctly declared on their labels. The fifteen of guava, only five could be considered within the quality standards. For both fruits, unsweetened tropical juices was the type of beverage showed greater irregularity.

Keywords: *Mangifera indica*, *Psidium guajava*, centesimal composition.

6.1. INTRODUÇÃO

A manga é originária da Ásia e é uma das mais importantes culturas tropicais. Os portugueses, que deram nome à fruta, foram responsáveis por sua introdução no Ocidente, plantando-a no Brasil por volta de 1700 (MANGO, 2011). A Índia, o maior produtor mundial, é responsável por praticamente 42% do total, com uma produção quase quatro vezes

maior que a China, a segunda colocada no ranking. O Brasil ocupa a sétima posição nessa classificação, participando com 3,7% (*Food and Agricultural Organization – FAO*, 2011).

A goiaba é originária da América Tropical (sul da América Central e norte da América do Sul), sendo o Brasil um dos seus principais produtores mundiais (GAVIOLI e TAKAKURA, 2001).

De acordo com a FAO (2011), que contabilizou os dados de manga (*Mangifera indica* L.), goiaba (*Psidium guajava*, L.) e mangostão (*Garcinia mangostana* L.) juntos, o mundo produziu em 2009 quase 33 milhões de toneladas das três frutas tropicais.

As frutas tropicais são altamente perecíveis, deteriorando-se em poucos dias. Este fato dificulta sua comercialização, na forma *in natura*, a grandes distâncias. Estima-se que nas áreas tropicais e subtropicais as perdas pós-colheita das frutas e hortaliças variam entre 15 a 50%, principalmente por manuseio e preservação inadequados (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A manga e a goiaba são exemplos dessas frutas tropicais. Devido às suas características sensoriais de aroma e sabor, bem como aos seus valores nutricionais, o desenvolvimento de produtos utilizando-se estas matérias-primas torna-se extremamente importante. A transformação de frutas em produtos possibilita absorver grande parte da colheita, favorecendo o consumo de frutas durante o ano todo e a redução do desperdício de alimentos. Além do consumo *in natura*, a manga e a goiaba podem ser processadas na forma de polpas, sucos, néctares, entre outros.

Nos últimos anos, as vendas de frutas processadas na forma de polpas, sucos e néctares vêm aumentando significativamente no mercado brasileiro devido a diversas razões como melhora dos produtos oferecidos, praticidade, aumento de renda dos consumidores, valor nutritivo, bem como preocupação em adquirir alimentos mais saudáveis.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR, 2012), em 2004, o volume de sucos e néctares de frutas vendidos no país foi de 253 milhões de litros, passando para 426 milhões em 2008. Os sucos e néctares de manga representaram 9,3% desse total, sendo que os de goiaba participaram com 6,2%.

Nos rótulos dessas bebidas, a declaração dos teores de nutrientes e valores energéticos, além de obrigatória, deve ser apresentada claramente para facilitar sua livre circulação, evitar obstáculos técnicos ao comércio e, principalmente, atuar em benefício

do consumidor. Neste sentido, o Código de Proteção e Defesa do Consumidor garante que diferentes produtos devem trazer informações claras e adequadas com especificação correta de sua composição, características e qualidade (BRASIL, 1990).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), rotulagem nutricional é toda descrição destinada a informar ao consumidor sobre as propriedades nutricionais de um alimento (BRASIL, 2003).

Em relação aos teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais), a lei define que os mesmos devem ser expressos em g, declarados de acordo com o estabelecido pela Tabela 6.1 (BRASIL, 2003):

Tabela 6.1. Declaração dos valores de nutrientes nos rótulos de produtos alimentícios.

Faixa de valores	Declaração dos números no rótulo
≥ 100	Inteiros com três cifras
< 100 e ≥ 10	Inteiros com duas cifras
< 10 e ≥ 1	Com uma cifra decimal
< 1	Com uma cifra decimal

Fonte: BRASIL (2003).

A legislação brasileira determina que o valor energético de alimentos deva ser expresso nas unidades kcal e kJ, representadas lado a lado, e declarados em números inteiros (BRASIL, 2003).

A unidade padrão utilizada pelo Sistema Internacional de Medidas (SI) para expressar o valor energético é o *Joule* (J), que é a energia gasta para movimentar 1kg pela distância de 1m utilizando uma força de 1 Newton. Porém, por muitas décadas, a energia de alimentos tem sido expressa em caloria, a qual corresponde à quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1g de água em 1°C, mais precisamente, de 14,5°C para 15,5°C. Uma caloria corresponde a 4,186 *Joule* (ROZENBERG, 2002; TACO, 2004).

A determinação do valor energético de um alimento é realizada por meio da bomba calorimétrica. Estes valores podem ser estimados pela composição centesimal e pelo uso de tabelas de composição química de alimentos.

A bomba calorimétrica consiste em um cilindro metálico hermeticamente fechado, onde a amostra é colocada em recipiente com pressão entre 25 a 30 atmosferas de oxigênio. A combustão é feita através de um circuito elétrico que determina a queima de um fusível, que se encontra em contato com a amostra, liberando uma faísca elétrica para início da combustão. Visto que a bomba calorimétrica é mergulhada num recipiente com 2000g de água destilada, em condições adiabáticas, a combustão da amostra provoca a elevação da temperatura da água na qual a bomba se acha imersa. Medindo-se a elevação da temperatura da água e conhecendo-se o equivalente hidrotérmico da bomba (correções para a energia liberada pela oxidação do fusível e produção de gases) calcula-se a energia bruta da amostra (SILVA, 1990).

A composição centesimal consiste em determinar o teor de umidade, cinzas, carboidratos, proteínas e gorduras totais. O cálculo para obtenção do valor energético é feito a partir dos teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais, utilizando fatores de conversão de 4; 4 e 9kcal/g, respectivamente (ATWATER; BENEDICT, 1902 apud FAO, 2003).

Geralmente, o valor energético informado no rótulo de um produto é obtido em tabelas de composição química de alimentos. No entanto, os dados destas tabelas produzidas no Brasil, ou mesmo no exterior, são pouco confiáveis por falta de descrição dos procedimentos analíticos utilizados, dos critérios e forma de amostragem (PHILIPPI *et al.*, 1995).

A padronização da metodologia analítica adotada também é outro fator importante a ser considerado quando se deseja comparar resultados. Nos rótulos, não se encontra menção das tabelas consultadas e, por sua vez, à metodologia utilizada (TANNUS *et al.*, 2001).

A informação nutricional será expressa como “zero” ou “0” ou “não contém” para teor de nutrientes e/ou valor energético quando o alimento contiver quantidades menores ou iguais às estabelecidas como “não significativas” (BRASIL, 2003) de acordo com a Tabela 6.2:

Tabela 6.2. Quantidades estabelecidas como “não significativas” para teores de nutrientes e valores energéticos de produtos alimentícios.

Valor energético/Nutrientes	Quantidades não significativas por porção (expressa em g ou mL)
Valor energético	$\leq 4\text{kcal}$ ou $\leq 17\text{kJ}$
Carboidratos	$\leq 0,5\text{g}$
Proteínas	$\leq 0,5\text{g}$
Gorduras totais	$\leq 0,5\text{g}$

Fonte: BRASIL (2003).

É permitida uma variação de 20%, para mais ou para menos, nos teores de nutrientes e valores energéticos informados nos rótulos dos produtos (BRASIL, 2003).

Com base nessas informações, o objetivo deste trabalho foi comparar os teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) e valores energéticos informados nos rótulos de bebidas não-alcoólicas comerciais de manga e de goiaba com os resultados encontrados em análises laboratoriais e padrões estabelecidos pela legislação brasileira.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Amostras

Foram compradas quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, seis néctares convencionais e três *light* de manga em supermercados de Botucatu/SP, no primeiro semestre de 2010.

Também foram adquiridas quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, três adoçados, cinco néctares convencionais e três *light* de goiaba.

Todas as bebidas foram obtidas em triplicata, cada embalagem representando uma repetição, com o mesmo número de lote e dentro do prazo de validade.

Cada marca recebeu um número diferente para manter a idoneidade de seus fabricantes.

6.2.2. Métodos

Os teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) foram determinados através de análise da composição centesimal das bebidas. Em seguida, seus valores energéticos foram mensurados de forma indireta por cálculo centesimal.

6.2.2.1. Teores de nutrientes (%)

A composição centesimal incluiu a determinação do teor de umidade, cinzas, gorduras totais, proteínas e carboidratos. Todos os parâmetros foram determinados segundo metodologia descrita por Brasil (2005), com exceção do teor de gorduras totais, baseado no método de Bligh e Dyer (1959).

- Umidade: determinada pelo método de secagem em estufa, através da perda de peso da amostra aquecida a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, até peso constante.
- Cinzas: determinada pela incineração da matéria orgânica e posterior calcinação das amostras em mufla a 550°C .
- Gorduras totais: obtida pela mistura a frio da amostra com metanol, clorofórmio e água formando apenas uma fase. Depois mais clorofórmio é adicionado, juntamente com solução de sulfato de sódio 1,5%, estabelecendo-se assim duas fases. A gordura fica na fase do clorofórmio (camada inferior), sendo recuperada e evaporada em estufa a 105°C , até peso constante.
- Proteínas: calculada a partir dos teores de nitrogênio total, usando fator de conversão de 6,25. O nitrogênio total foi determinado pelo método Kjeldahl.
- Carboidratos: calculado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de umidade, proteínas, gorduras totais e cinzas.

6.2.2.2. Valor energético (kcal e kJ)

Após a determinação da composição centesimal, o valor energético de cada bebida foi calculado a partir dos teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais, utilizando fatores de conversão de 4; 4 e 9kcal/g, respectivamente (ATWATER; BENEDICT, 1902 apud FAO, 2003).

Nos rótulos dessas bebidas, os valores energéticos são declarados em kcal/200mL. Por isso, os resultados obtidos através do cálculo centesimal, expressos em kcal/100g, foram transformados em kcal/200mL em função do teor de sólidos solúveis (Brix) e da densidade de cada amostra, possibilitando a comparação entre os valores obtidos nas análises laboratoriais com os informados nos rótulos dos produtos.

Os valores obtidos em kcal foram convertidos para kJ (1kcal equivale a aproximadamente 4,2kJ).

6.2.3.3. Comparação entre os rótulos das bebidas comerciais e a legislação brasileira

As bebidas de manga e de goiaba cujos teores de nutrientes e valores energéticos obtidos em laboratório extrapolaram o intervalo de tolerância de $\pm 20\%$ estabelecido por lei, calculado a partir dos dados declarados em seus rótulos, foram consideradas fora dos padrões de qualidade (BRASIL, 2003).

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Bebidas de manga

A Tabela 6.3 mostra os resultados dos teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) obtidos para as bebidas comerciais de manga.

Carboidratos

Dentre os sucos tropicais não adoçados, somente a amostra 97 respeitou a variação de $\pm 20\%$. As demais amostras apresentaram valores de carboidratos superestimados em seus rótulos (Tabela 6.3).

Todas as marcas de sucos tropicais adoçados, néctares convencionais e *light* corresponderam à possibilidade de variação de $\pm 20\%$ e à declaração dos números quanto às cifras decimais nos valores de carboidratos informados em seus rótulos (Tabela 6.3).

Proteínas

Observando-se a Tabela 6.3, foi possível verificar que todos os sucos tropicais não adoçados apresentaram a indicação da quantidade de proteínas em seus rótulos

de maneira incorreta. Como seus valores na análise laboratorial variaram entre 0,6 e 0,7g/200mL, eles deveriam ter sido expressos com uma cifra decimal. A indicação da quantidade desse componente nas embalagens só pode ser nula quando a quantidade de proteínas for igual ou menor a 0,5g/200mL (BRASIL, 2003), o que não correspondeu aos resultados obtidos.

Esse fato também foi observado para amostra 4 (néctar convencional – Tabela 6.3).

As demais bebidas estavam de acordo com os padrões de qualidade estabelecidos por lei quanto ao teor de proteínas (Tabela 6.3).

Gorduras totais

Assim como discutido para o teor de proteínas, a informação de gorduras totais nos rótulos das bebidas somente poderá ser expressa de maneira nula quando esta contiver quantidade menor ou igual a 0,5g/200mL (BRASIL, 2003). Assim, duas marcas de sucos tropicais não adoçados (amostras 11 e 13) e duas de néctares convencionais (amostras 5 e 8) não respeitaram as determinações da lei (Tabela 6.3).

Vale destacar que a indicação da quantidade de gorduras totais no rótulo da amostra 9 (néctar *light*) foi correta (Tabela 6.3), pois valores maiores que 0,5g/200mL devem ser expressos com uma cifra decimal, de acordo com Brasil (2003).

As demais bebidas estavam de acordo com a legislação brasileira (Tabela 6.3).

Assim, de maneira geral, considerando-se todos os resultados referentes aos teores de nutrientes foi possível averiguar que, dentre as quatro amostras de sucos tropicais não adoçados, somente a amostra 97 foi considerada dentro dos padrões de qualidade considerando-se todos os componentes analisados. Dentre as seis de néctares convencionais, metade (amostras 6, 7 e 93) teve essa mesma classificação, bem como todas as de sucos tropicais adoçados e néctares *light*.

Tabela 6.3. Comparação entre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais informados nos rótulos das bebidas comerciais de manga e os obtidos na análise centesimal.

Valores referentes a 200mL de bebida de manga												
Nº	Carboidratos				Proteínas				Gorduras totais			
	RT	+20% ¹	-20%	AC	RT	+20%	-20%	AC	RT	+20%	-20%	AC
Sucos tropicais não adoçados												
11	40	48	32	19	---	---	---	0,6	---	---	---	0,7
12	24	28,8	19,2	18	---	---	---	0,7	---	---	---	0,5
13	23	27,6	18,4	16	---	---	---	0,6	0	0	0	0,7
97	20	24,0	16,0	20	---	---	---	0,7	---	---	---	0,2
Sucos tropicais adoçados												
94	27	32,4	21,6	24	0	0	0	0,4	0	0	0	0,5
95	20	24,0	16,0	21	0	0	0	0,4	0	0	0	0,4
98	27	32,4	21,6	21	0	0	0	0,4	0	0	0	0,1
Néctares convencionais												
4	28	33,6	22,4	26	---	---	---	0,6	---	---	---	0,3
5	26	31,2	20,8	23	0	0	0	0,3	0	0	0	0,8
6	26	31,2	20,8	22	0	0	0	0,4	0	0	0	0,5
7	25	30,0	20,0	22	0	0	0	0,4	0	0	0	0,4
8	24	28,8	19,2	22	---	---	---	0,4	---	---	---	0,6
93	24	28,8	19,2	24	---	---	---	0,5	---	---	---	0,4
Néctares light												
9	7,6	9,1	6,1	7,0	0	0	0	0,5	1,1	1,32	0,88	0,9
10	7,6	9,1	6,1	6,5	---	---	---	0,4	---	---	---	0,3
96	7,6	9,1	6,1	8,3	---	---	---	0,4	---	---	---	0,5

¹Tolerância de variação de $\pm 20\%$ calculada sobre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais declarados nos rótulos das bebidas comerciais de manga; RT = Rótulo das bebidas comerciais; AC = Análise centesimal

Valor energético

Na Tabela 6.4, os valores energéticos expressos nos rótulos das bebidas comerciais de manga foram comparados com os resultados estimados por cálculo centesimal.

Nela, foi possível observar que todos os sucos tropicais não adoçados tiveram seus valores energéticos superestimados em seus rótulos. O maior problema em superestimar os valores energéticos nos rótulos de produtos é que estes podem ser prejudiciais para pessoas que necessitam de uma maior ingestão de calorias como, por exemplo, atletas e gestantes.

Dentre os sucos tropicais adoçados, a amostra 98 teve seu valor energético superestimado no rótulo (Tabela 6.4).

As outras duas marcas de sucos tropicais adoçados e todas as de néctares convencionais e *light* estavam de acordo com a lei (Tabela 6.4).

A amostra 97 (suco tropical não adoçado) apresentou seu valor energético expresso em kJ abaixo do real. O valor encontrado no rótulo desta bebida foi de 490kJ (Tabela 6.4), quando, na verdade, deveria ser de 798kJ.

Quando os rótulos das amostras foram estudados unindo-se os resultados obtidos para os teores de nutrientes e valores energéticos, de maneira geral, constatou-se que, das quatro amostras de sucos tropicais não adoçados analisadas, nenhuma pôde ser considerada dentro dos padrões de qualidade. Dos três sucos tropicais adoçados, dois obedeceram às determinações da lei (amostras 94 e 95), assim como três dos seis néctares convencionais (amostras 6, 7 e 93) e todos os três néctares *light*.

Ou seja, das dezesseis bebidas comerciais de manga analisadas, metade declarou os teores de nutrientes e valores energéticos em seus rótulos de maneira correta. A outra metade declarou valores incoerentes em um ou mais componentes analisados.

Tabela 6.4. Comparação entre os valores energéticos informados nos rótulos das bebidas comerciais de manga e os estimados pelo cálculo centesimal.

Valores energéticos referentes a 200mL de bebida de manga								
Nº	Rótulo		+20% ¹		-20%		Cálculo centesimal	
	kcal	Kj	kcal	Kj	kcal	kJ	kcal	kJ
Sucos tropicais não adoçados								
11	175	735	210	882	140	588	86	361
12	104	437	125	525	83	349	81	340
13	100	420	120	504	80	336	74	311
97	190	490	228	958	152	638	85	357
Sucos tropicais adoçados								
94	108	454	130	546	86	361	104	437
95	80	334	96	403	64	269	87	365
98	113	475	136	571	90	378	85	357
Néctares convencionais								
4	116	487	139	584	93	391	107	449
5	106	445	127	533	85	357	98	412
6	110	462	132	554	88	370	94	395
7	99	416	119	500	79	332	95	399
8	96	408	115	483	77	323	95	399
93	95	399	114	479	76	319	100	420
Néctares <i>light</i>								
9	40	168	48	202	32	134	38	160
10	32	134	38	160	26	109	30	126
96	35	147	42	176	28	118	40	168

¹tolerância de variação de $\pm 20\%$ calculada sobre os valores energéticos declarados nos rótulos das bebidas comerciais de manga.

6.3.2. Bebidas de goiaba

A Tabela 6.5 mostra os resultados dos teores de nutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras totais) obtidos para as bebidas comerciais de goiaba.

Carboidratos

Dentre as quatro marcas de sucos tropicais não adoçados, metade respeitou a variação de $\pm 20\%$ para o teor de carboidratos (amostras 164 e 165). As demais amostras de sucos tropicais não adoçados apresentaram valores abaixo do limite de variação (Tabela 6.5).

Todas as marcas de sucos tropicais adoçados e néctares convencionais respeitaram o limite de variação $\pm 20\%$, bem como à declaração dos números quanto às cifras decimais (Tabela 6.5).

Nos néctares *light*, a amostra 158 subestimou os teores de carboidratos em seu rótulo (Tabela 6.5).

Proteínas

Novamente, assim como ocorreu para os sucos tropicais não adoçados de manga, todos os de goiaba apresentaram a indicação da quantidade de proteínas em seus rótulos de maneira incorreta. Na análise laboratorial, foram encontrados valores de 0,6 a 0,8g de proteínas/200mL de suco (Tabela 6.5). Como explicado anteriormente, tais valores deveriam ter sido expressos nos rótulos dos produtos com uma cifra decimal ao invés da expressão nula. Isso também ocorreu com a amostra 156 (néctar convencional).

Por outro lado, o contrário foi observado para as amostras 160 (suco tropical adoçado), 154 (néctar convencional) e 159 (néctar *light*) (Tabela 6.5). Seus rótulos apresentaram valores de proteínas acima de 0,5g/200mL, quando na realidade ficaram abaixo deste valor. Ou seja, em seus rótulos, o teor de proteínas deveria ter sido expresso como “zero”, “0” ou “não contém”.

As demais bebidas estavam de acordo com os padrões de qualidade estabelecidos por lei quanto ao teor de proteínas (Tabela 6.5).

Gorduras totais

Uma marca de suco tropical não adoçado (amostra 164) e uma de néctar *light* (amostra 158) não respeitaram as determinações da lei, pois apresentaram em seus rótulos valores subestimados de gorduras totais (Tabela 6.5). A análise laboratorial mostrou resultados de 1,1 e 0,9g/200mL, respectivamente. A declaração de gorduras totais em seus

rótulos foi nula (Tabela 6.5). Isso somente poderia ocorrer se os valores obtidos em laboratório fossem igual ou menor a 0,5g/200mL.

O oposto aconteceu com a amostra 15 (néctar convencional), apresentando valor superestimado de gorduras totais em seu rótulo (Tabela 6.5).

Os outros produtos foram considerados dentro dos padrões de qualidade em relação ao teor de gorduras totais (Tabela 6.5).

Analisando-se todos os resultados obtidos para os teores de nutrientes foi possível verificar que, dentre as quatro amostras de sucos tropicais não adoçados nenhuma foi considerada dentro dos padrões de qualidade para os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais, em conjunto. Dentre as três marcas de sucos tropicais adoçados, uma teve essa mesma classificação (amostra 160), da mesma forma que três dos cinco néctares convencionais (amostras 15, 154 e 156) e dois dos três néctares light (amostras 158 e 159).

Tabela 6.5. Comparação entre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais informados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba e os obtidos na análise centesimal.

Valores referentes a 200mL de bebida de goiaba												
N°	Carboidratos				Proteínas				Gorduras totais			
	RT	+20% ¹	-20%	AC	RT	+20%	-20%	AC	RT	+20%	-20%	AC
Sucos tropicais não adoçados												
162	22	26,4	17,6	11	---	---	---	0,8	---	---	---	0,3
163	30	36,0	24,0	12	---	---	---	0,8	---	---	---	0,0
164	10	12,0	8,0	9,2	---	---	---	0,6	---	---	---	1,1
165	10	12,0	8,0	11	---	---	---	0,7	---	---	---	0,4
Sucos tropicais adoçados												
160	25	30,0	20,0	23	0,7	0,8	0,6	0,3	0	0	0	0,3
161	23	27,6	18,4	22	0	0	0	0,3	0	0	0	0,4
173	19	22,8	15,2	22	0	0	0	0,3	0	0	0	0,1
Néctares convencionais												
14	26	31,2	20,8	24	---	---	---	0,4	---	---	---	0,3
15	25	30,0	20,0	23	0	0	0	0,5	0,8	1,0	0,6	0,5
154	24	28,8	19,2	20	0,7	0,8	0,6	0,5	0	0	0	0,4
155	21	25,2	16,8	23	0	0	0	0,5	0	0	0	0,4
156	21	25,2	16,8	20	---	---	---	0,6	---	---	---	0,4
Néctares <i>light</i>												
157	4,8	5,8	3,8	5,0	0	0	0	0,5	0	0	0	0,2
158	4,8	5,8	3,8	6,8	---	---	---	0,5	---	---	---	0,9
159	6,0	7,2	4,8	5,8	0,7	0,8	0,6	0,4	0	0	0	0,2

¹tolerância de variação de $\pm 20\%$ calculada sobre os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais declarados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba; RT = Rótulo das bebidas comerciais; AC = Análise centesimal

Valor energético

Na Tabela 6.6, os valores energéticos expressos nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba foram comparados com os resultados estimados por cálculo centesimal.

Metade dos sucos tropicais não adoçados teve seu valor energético superestimado em seus rótulos (amostras 162 e 163). A amostra 164 respeitou o limite de tolerância de $\pm 20\%$, no entanto, apresentou seu valor energético somente em kcal (Tabela 6.6).

Todos os sucos tropicais não adoçados e néctares convencionais obedeceram ao intervalo de tolerância de 20% para mais ou menos (Tabela 6.6).

Dentre os três néctares *light*, a amostra 158 teve seu valor energético subestimado no rótulo (Tabela 6.6). Produtos com valores energéticos subestimados podem ser prejudiciais para pessoas que possuem dietas de baixa ingestão calórica.

Quando os rótulos das amostras de goiaba foram estudados unindo-se os resultados obtidos para os teores de nutrientes e valores energéticos, observou-se que, das quatro amostras de sucos tropicais não adoçados analisadas, nenhuma pôde ser considerada dentro dos padrões de qualidade. Dos três sucos tropicais adoçados, dois obedeceram às determinações da lei (amostras 161 e 173), assim como dois dos cinco néctares convencionais (amostras 14 e 155) e um dos três néctares *light* (amostra 157).

Portanto, das quinze bebidas comerciais de goiaba analisadas, cinco declaram os teores de nutrientes e valores energéticos em seus rótulos de maneira correta. As outras dez, ou seja, a maioria, declarou valores incoerentes em um ou mais componentes analisados.

Tabela 6.6. Comparação entre os valores energéticos informados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba e os estimados pelo cálculo centesimal.

Valores energéticos referentes a 200mL de bebida de goiaba								
Nº	Rótulo		+20% ¹		-20%		Cálculo centesimal	
	kcal	kJ	kcal	kJ	kcal	kJ	kcal	kJ
Sucos tropicais não adoçados								
162	96	403	115	483	77	323	51	214
163	110	420	132	554	88	370	52	218
164	48	---	58	---	38	---	49	---
165	50	210	60	252	40	168	49	206
Sucos tropicais adoçados								
160	103	433	124	521	82	344	96	403
161	97	405	116	487	78	328	92	386
173	80	333	96	403	64	269	91	382
Néctares convencionais								
14	104	438	125	525	83	349	101	424
15	108	454	130	546	86	361	99	416
154	101	424	121	508	81	340	87	365
155	89	374	107	449	71	298	95	399
156	84	357	101	424	67	281	87	365
Néctares light								
157	20	84	24	101	16	67	24	101
158	21	88	25	105	17	71	37	155
159	26	109	31	130	21	88	26	109

¹tolerância de variação de $\pm 20\%$ calculada sobre os valores energéticos declarados nos rótulos das bebidas comerciais de goiaba.

6.4. CONCLUSÕES

Das dezesseis bebidas comerciais de manga analisadas, metade declarou os teores de nutrientes e valores energéticos, em conjunto, de maneira correta em seus rótulos. Enquanto que, das quinze de goiaba, cinco puderam ser consideradas dentro dos padrões de qualidade.

Para ambas as frutas, o suco tropical não adoçado foi o tipo de bebida que apresentou maior irregularidade.

6.5. 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).

6.6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS. O setor. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://abir.org.br/categoria/o-setor/>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BRASIL. Código de Proteção e Defesa do Consumidor. Lei n. 8.078, de 11 de setembro de 1990. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 set. 1990. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8078.htm>. Acesso em: 15 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova o regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/360_03rdc.htm>. Acesso em: 15 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF, 2005. 1018 p.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2 ed. rev. ampl. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 785 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Food energy: methods of analysis and conversion factors**. Rome, 2003. 87 p. (Report of a Technical Workshop).

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. Food and agricultural commodities production. 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 6 dez. 2011.

GAVIOLI, V. O.; TAKAKURA, V. Goiaba oferece vantagens nutricionais e econômicas, **Revista Coopercitrus**, Bebedouro, v. 16, n. 182, p. 18-21, 2001.

MANGO. Encyclopædia Britannica Online. Disponível em:
<<http://britannica.com/EBchecked/topic/362003/mango>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

PHILIPPI, S. T.; RIGO, N.; LORENZANO, C. Estudo comparativo entre tabelas de composição química de alimentos para avaliação de dietas. **Revista de Nutrição da Puccamp**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 200-213, 1995.

ROZENBERG, I. M. **Química geral**. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. 676 p.

SILVA, D. J. **Análises de alimentos**: métodos químicos e biológicos. 2. ed. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1990. 165 p.

TACO. Tabela brasileira de composição de alimentos. Campinas: NEPA-UNICAMP), 2004. 42 p. Disponível em: <http://www.ime.unicamp.br/~teia/Eduardo/tab_bras_de_comp_de_alim_doc.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2012.

TANNUS, A. F. S. et al. Determinação do valor energético por calorimetria direta de alguns alimentos consumidos por crianças e adolescentes. **Revista de Nutrição da Puccamp**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 231-233, 2001.

CAPÍTULO VII

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre os vinte e dois produtos de manga e os dezoito de goiaba analisados, três amostras de polpas de manga não estavam de acordo com os PIQs quanto às análises físico-químicas.

No entanto, quando os mesmos foram analisados isotopicamente, sete produtos de manga foram classificados como ilegais, sendo três sucos tropicais adoçados, um não adoçado e três néctares convencionais, assim como quatro produtos de goiaba, sendo uma amostra de suco tropical adoçado, duas de não adoçado e uma de néctar *light*.

A maioria desses produtos teve seus teores de nutrientes e valores energéticos informados de maneira irregular em seus rótulos.

Assim, constatou-se que somente as análises físico-químicas não foram suficientes para garantir a autenticidade das bebidas de manga e de goiaba. Porém, a metodologia de análise isotópica utilizada no presente estudo mostrou-se eficiente para estas avaliações em bebidas produzidas a partir de mistura de fontes C_3 (manga ou goiaba) e C_4 (açúcar de cana), como os sucos tropicais adoçados e néctares convencionais. No entanto, vale ressaltar que a adição de outras fontes de origem C_3 a essas bebidas, como, por exemplo, suco de maçã ou pêra, não poderia ser detectada utilizando-se somente os isótopos estáveis de carbono. Da mesma forma, esta metodologia não foi totalmente eficaz para detectar adulteração por excesso de água nos sucos tropicais não adoçados e néctares *light*.

Outro ponto importante a salientar é que, baseando-se nos PIQs determinados pela legislação brasileira, a partir das porcentagens de polpa para obter os sucos tropicais não adoçados de manga e de goiaba, não é possível a obtenção do produto quanto ao teor de sólidos solúveis, a não ser que a polpa utilizada na fabricação desse tipo de bebida seja concentrada. No entanto, de acordo com a própria lei, as polpas de frutas não podem ser concentradas, evidenciando uma incoerência da legislação brasileira.

Essa pesquisa mostrou a importância de as autoridades responsáveis oficializarem e aplicarem o método isotópico para identificar fraudes em bebidas não-alcoólicas de frutas comercializadas no mercado brasileiro, o que resultaria em melhoria da qualidade das bebidas oferecidas ao consumidor.