

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

**ANÁLISE ISOTÓPICA DA VARIABILIDADE NATURAL DO
CARBONO-13 E AVALIAÇÃO ENERGÉTICA EM NÉCTARES DE
PÊSSEGO – *Prunus persica* (L.) Batsch**

ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

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

BOTUCATU – SP

Setembro – 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

**ANÁLISE ISOTÓPICA DA VARIABILIDADE NATURAL DO
CARBONO-13 E AVALIAÇÃO ENERGÉTICA EM NÉCTARES DE
PÊSSEGO – *Prunus persica* (L.) Batsch**

ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

Orientador: Prof. Dr. Waldemar Gastoni Venturini Filho

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

BOTUCATU – SP

Setembro – 2008

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 da variabilidade natural do carbono-13 e avaliação energética em néctares de pêssego - *Prunus persica* (L.) Batsch / Andressa Milene Parente Nogueira. - Botucatu : [s.n.], 2008.
xiii, 77 f. : il. color., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2008
Orientador: Waldemar Gastoni Venturini Filho
Inclui bibliografia.

1. Pêssego. 2. Bebidas - Legislação. 3. Fraude. 4. Carbono - Isótopos. 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 DA VARIABILIDADE NATURAL DO CARBONO-13 E A AVALIAÇÃO ENERGÉTICA EM NÉCTARES DE PÊSSEGO (*Prunus pérsica* (L.) Batsch)"

ALUNA: ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO

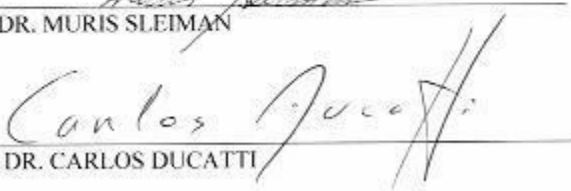
Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO



PROF. DR. MURIS SLEIMAN



PROF. DR. CARLOS DUCATTI

Data da Realização: 03 de setembro de 2008.

Ofereço

*Aos meus pais,
exemplos de vida, dedicação, amor incondicional e incentivo aos estudos.*

*Ao meu noivo,
pela força, paciência e amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, acima de tudo e de todos, a Deus. Devo a Ele esta oportunidade, este trabalho e tudo mais que consegui em minha vida. Obrigada Senhor!

Ao meu orientador Prof. Dr. Waldemar Gastoni Venturini Filho que aceitou este desafio, sempre me incentivando e me encorajando na realização deste trabalho, não deixando que eu desviasse do caminho, mesmo diante de inúmeras interrogações e questionamentos. A você, Professor, eu devo grande parte das lições recebidas que originaram meu modesto saber e os inúmeros ensinamentos sobre a vida, motivo pelo qual, é um imenso prazer agradecer sua paciência, seus conselhos, sua confiança, às horas dedicadas a me atender e, hoje, posso dizer, à amizade cultivada em mais de sete anos de convivência. Muito obrigada.

Ao meu “segundo” orientador, Prof. Dr. Carlos Ducatti, que sempre levantou dúvidas e discutiu pontos importantes da minha pesquisa no que tange às análises isotópicas.

Ao Dr. Muris Sleiman, que além de um grande e querido amigo, dispensou seu tempo para enriquecer este trabalho.

À Profa. Dra. Lea Sílvia Sant’Ana, pelas sugestões apresentadas na qualificação desta dissertação.

Ao Prof. Toshio Nojimoto pela orientação nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio M. Biaggioni, pessoa brilhante que, antes de tudo, reconheceu toda minha dedicação, esforço e sacrifício para conclusão do meu mestrado. Agradeço imensamente a atenção e o auxílio.

Ao meu pai, Hermelino Francisco Nogueira Neto, e minha mãe, Diva Amália Parente Nogueira, que sempre me incentivaram nos estudos, me compreenderam e me apoiaram em todos os momentos; sei o quanto lutaram e de quantas coisas abdicaram para que eu pudesse chegar onde estou hoje. Tudo isso, somente por amor, sem esperar qualquer retribuição. Agradeço, a vocês, toda dedicação, com o mesmo amor.

Ao meu irmão, André Murilo Parente Nogueira, que sempre esteve ao meu lado, torcendo por mais essa conquista.

Ao meu noivo, Edson A. Soares Júnior, que me acompanhou nos momentos mais alegres e também nos mais sofridos desses anos. A você, eu agradeço pela ajuda nos finais de semana e feriados, pela força e incentivo para acreditar e continuar nesse caminho, pela paciência e compreensão nas horas difíceis, por todo amor e carinho.

A todos os colegas do Laboratório de Bebidas e, em especial, àqueles que realmente posso ter como amigos, que por todos esses anos me ajudaram, compartilharam choros, mas, principalmente, muitos e muitos risos. Alguns deles não fazem mais parte dessa equipe, mas mesmo assim, agradeço de coração, Ricardo Figueira, Érica Amanda de Barros, Muris Sleiman, Élvio Cardoso Queiroz, Roberto Abdallah Curi, Cristiane Pilon, Suzana Magda Pimenta, Edilene Cléa dos Santos Segtowick e Maíra Rodrigues Uliana.

Aos amigos do Centro de Isótopos Estáveis Ambientais, Evandro Tadeu da Silva, Cibele Regina de Souza e Sílvia Regina Américo Maschette pela amizade, pelos momentos agradáveis e descontraídos, e pelas horas em que me ajudaram prontamente.

Às empresas e usinas que colaboraram com o fornecimento de matérias-primas e informações importantes ao desenvolvimento desta pesquisa.

Todas às outras pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE EQUAÇÕES.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
1. RESUMO.....	1
2. SUMMARY.....	3
3. INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	5
4. REVISÃO DE LITERATURA.....	7
4.1. Isótopos estáveis.....	7
4.2. Plantas dos ciclos fotossintéticos C ₃ e C ₄	11
4.3. Fracionamento isotópico.....	14
4.4. Diluição isotópica.....	16
4.5. Aplicação dos isótopos de carbono em alimentos e bebidas.....	17
4.6. Legislação de polpa concentrada, néctar de pêsego e bebidas de baixa caloria (<i>light</i>).....	19
4.7. Pêsego.....	21
4.7.1. Produção mundial e nacional.....	22
4.7.2. Estrutura de exploração.....	22
4.8. Valor energético de produtos alimentícios.....	22
4.8.1. Rotulagem nutricional.....	24
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
5.1. Materiais.....	26
5.2. Métodos.....	27
5.2.1. Produção de néctares de pêsego em laboratório (bebidas-padrão e adulteradas).....	27
5.2.2. Análises físico-químicas das matérias-primas, dos néctares produzidos em laboratório e das bebidas comerciais de pêsego.....	27

5.2.3. Análise isotópica das matérias-primas, dos néctares produzidos em laboratório e das bebidas comerciais de pêssego.....	29
5.2.4. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificar a participação de fonte C_3 em néctares de pêssego produzidos em laboratório.....	32
5.2.5. Comparação da mensuração de fonte C_3 em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.....	33
5.2.6. Definição da equação mais adequada para a mensuração de fonte C_3 em néctares de pêssego produzidos em laboratório.....	34
5.2.7. Concepção do limite de legalidade para néctares de pêssego.....	35
5.2.8. Determinação da legalidade em néctares de pêssego comerciais.....	35
5.2.9. Análises energéticas em néctares de pêssego comerciais.....	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
6.1. Matérias – primas.....	38
6.1.1. Análises físico-químicas das polpas concentradas de pêssego.....	38
6.1.2. Análise isotópica das matérias-primas.....	39
6.2. Néctares de pêssego produzidos em laboratório.....	42
6.2.1. Balanço de massa para produção de néctares de pêssego.....	42
6.2.2. Quantificação teórica de fonte C_3	43
6.2.3. Análises físico-químicas dos néctares de pêssego.....	44
6.2.4. Análise isotópica dos néctares de pêssego.....	45
6.2.5. Quantificação prática de fonte C_3 e identificação do melhor parâmetro para δp	47
6.2.6. Comparação da mensuração de fonte C_3 em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.....	49
6.2.7. Definição da equação mais adequada para a mensuração de fonte C_3	52
6.3. Néctares de pêssego comerciais.....	53
6.3.1. Análises físico-químicas dos néctares de pêssego.....	53
6.3.2. Concepção do limite de legalidade para néctares de pêssego.....	55
6.3.3. Análise isotópica e determinação da legalidade em néctares de pêssego	57
6.3.4. Análises energéticas dos néctares de pêssego.....	61

7. CONCLUSÕES.....	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 Abundância natural dos isótopos estáveis dos elementos C, H, O, N e S e suas moléculas gasosas comumente utilizadas na espectrometria de massa.....	9
2 Razão isotópica absoluta dos padrões internacionais.....	10
3 Características e composição de néctar de pêssego.....	20
4 Declaração dos valores de nutrientes nos rótulos de produtos alimentícios.	24
5 Quantidades estabelecidas como “não significativas” para valores energéticos e nutrientes de produtos alimentícios.....	25
6 Valores de δp a serem adotados na equação da diluição isotópica simples (equação 4) para quantificar a participação de fonte C_3 em néctares de pêssego.....	32
7 Aditivos utilizados na produção de néctar de pêssego e suas quantidades..	34
8 Análises físico-químicas das polpas concentradas de pêssego.....	39
9 Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) das polpas concentradas de pêssego, dos seus açúcares purificados e dos seus sólidos insolúveis.....	40
10 Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) dos açúcares de cana.....	41
11 Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) dos aditivos utilizados na produção de néctares de pêssego.....	42
12 Balanço de massa para produção de néctares de pêssego com 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90% de polpa a 10,5°Brix (m/m).....	43
13 Porcentagem de sólidos solúveis provenientes de fonte C_3 , calculada de forma teórica.....	44
14 Análises físico-químicas dos néctares de pêssego produzidos em laboratório.....	45
15 Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) dos néctares produzidos em laboratório, dos seus açúcares purificados e dos seus sólidos	

	insolúveis.....	47
16	Comparação entre os valores teóricos (balanço de sólidos solúveis) e os valores práticos (mensurados no espectrômetro de massa) de fonte C ₃ e estimativa de erro entre os parâmetros para δp	48
17	Mensuração de fonte C ₃ em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.....	51
18	Comparação estatística da mensuração de fonte C ₃ em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.....	52
19	Comparação dos valores teóricos (balanço de sólidos solúveis) com os valores práticos de fonte C ₃ calculados por meio das equações 4 e 5 em néctares de pêssego.....	53
20	Análises físico-químicas dos néctares de pêssego comerciais.....	55
21	Balanço de massa (teórico) para obtenção de néctares de pêssego com concentrações finais de sólidos em 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13,0; 13,5; 14,0; 14,5 e 15,0°Brix e 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m).....	56
22	Porcentagem mínima de sólidos solúveis provenientes de fonte C ₃ em néctares de pêssego com 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m).....	57
23	Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) dos néctares de pêssego comerciais e dos seus sólidos insolúveis, bem como as quantificações máxima e mínima de fonte C ₃ nesses produtos.....	59
24	Composição centesimal de néctares de pêssego.....	62
25	Comparação entre os valores de carboidratos, proteínas e lipídeos fornecidos nos rótulos dos néctares de pêssego e os obtidos na análise centesimal.....	64
26	Comparação entre os valores energéticos fornecidos nos rótulos dos néctares de pêssego, na bomba calorimétrica e os estimados no cálculo centesimal.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Isótopos de carbono.....	8
2	Relação entre resultados positivos e negativos de amostras com o isótopo de carbono mais pesado (^{13}C).....	11
3	Rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_3 – Ciclo de Calvin-Benson (Adaptado: STRYER, 1992).....	12
4	Rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_4 – Ciclo de Hatch-Slack (Adaptado: STRYER, 1992).....	13
5	Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) do CO_2 atmosférico, das plantas C_3 e das plantas C_4	14
6	Relação entre a quantidade de fonte C_3 e o $^\circ\text{Brix}$ para classificar a legalidade dos néctares de pêsego.....	60
7	Quantidade de fonte C_3 para classificar a legalidade dos néctares de pêsego <i>light</i>	61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação		Página
1	Enriquecimento isotópico entre a amostra e o padrão.....	11
2	Fracionamento do carbono-13 nas plantas do ciclo fotossintético C ₃	15
3	Fracionamento do carbono-13 nas plantas do ciclo fotossintético C ₄	15
4	Diluição isotópica simples.....	16
5	Diluição isotópica utilizando fator de correção.....	17
6	°Brix.	28
7	Acidez titulável.....	28
8	<i>Ratio</i>	29
9	Açúcares redutores totais (ART).....	29
10	Teste <i>t</i>	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas e Símbolos	Descrição
$\delta^{13}\text{C}$	enriquecimento isotópico do carbono-13 em relação ao padrão internacional (V-PDB)
Sr	Estrôncio
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
m	massa
g	grama
kg	quilograma
mg	miligrama
μg	micrograma
mL	mililitro
μL	microlitro
μm	micrômetro
rpm	rotações por minuto
G	gravidade
kcal	quilocaloria
kJ	quilojoule
A	fator de correção
D.M.	desvio-médio

1. RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia de análise isotópica para quantificação do carbono proveniente de plantas dos ciclos fotossintéticos C₃ (pêssego) e C₄ (cana-de-açúcar) com o propósito de detectar possíveis adulterações em néctares de pêssego comercializados no Brasil, além de verificar a veracidade dos valores energéticos informados nos rótulos desses produtos. Para isso, foram produzidos néctares de pêssego, em laboratório, conforme os padrões de identidade e qualidade estabelecidos pela legislação brasileira (bebidas-padrão) e produtos adulterados (com quantidade insuficiente de polpa), nos quais foram calculadas as concentrações de carbono C₃, de forma teórica. Esses néctares foram analisados físico-quimicamente para °Brix, pH, acidez titulável e *ratio*, além da análise isotópica, na qual foi mensurado o enriquecimento isotópico relativo da bebida como um todo e de suas frações (açúcares purificados e sólidos insolúveis). Com base nestes resultados, estimou-se a quantidade de fonte C₃ prática nessas bebidas. Os resultados práticos foram comparados com os teóricos para avaliar a precisão do método isotópico ($\delta^{13}\text{C}$). Também foi avaliada a influência do uso de aditivos permitidos por lei e das equações de diluição isotópica (simples e com fator de correção) na quantificação de fonte C₃. Posteriormente, com base na legislação, foi possível criar um limite de legalidade (% de fonte

C₃ mínima no produto). A análise isotópica dos néctares de pêssego comerciais forneceu a concentração de carbono C₃ dessas bebidas, a qual foi comparada com o limite de legalidade, verificando se os fabricantes dos produtos comerciais estão cumprindo com as normas da legislação vigente. Para bebidas ricas em sólidos insolúveis, como é o caso dos produtos de pêssego, deve-se utilizar o valor isotópico da bebida como um todo em δp , na equação da diluição isotópica simples para quantificação de fonte C₃. O uso de aditivos nas formulações não interferiu nos resultados dos produtos convencionais, mas sim nos *light*. Das onze marcas de néctares de pêssego analisadas, somente três puderam ser consideradas legais perante a lei, enquanto que todas as sete marcas de néctares *light* estavam adulteradas, sendo possível concluir que a metodologia de análise isotópica foi eficiente para detectar fraudes nessas bebidas. Os valores energéticos desses produtos, avaliados através da bomba calorimétrica e do cálculo centesimal, foram coincidentes com os informados em seus rótulos.

Palavras-chave: fruta, bebida, legislação, fraude, isótopo, IRMS.

ISOTOPIC ANALYSIS OF THE CARBON-13 NATURAL VARIATION AND ENERGETIC EVALUATION IN PEACH NECTAR – *Prunus persica* (L.) Batsch. Botucatu, 2008. 77p. Tese (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ANDRESSA MILENE PARENTE NOGUEIRA

Adviser: WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO

2. SUMMARY

This work aimed to develop an isotope analysis methodology to quantify carbon C₃ (peach) and C₄ (sugar cane) in order to detect likely adulteration in peach nectars sold in Brazil, and also to verify the energetic values informed on the label of these products. Adulterated products (with insufficient amount of pulp) and peach nectars were produced in laboratory according to identity and quality standards established by the Brazilian legislation (standard beverage) to calculate theoretically the C₃ carbon concentration. These nectars were physically-chemically analyzed for °Brix, pH, titratable acidity and *ratio*, besides the isotopic analysis, when the relative isotopic enrichment of the whole beverage and its fractions were measured (purified sugars and insoluble solids). Based on these results, the amount of practical C₃ source in these beverages was estimated. Practical and theoretical results were compared to evaluate the isotopic method precision ($\delta^{13}\text{C}$). The influence of using additives permitted by law and of equations of isotopic dilution (simple and with correction factor) in quantification of C₃ source was also evaluated. Later, based on the legislation, a limit of legality was created (% of minimum C₃ source in the product). The isotopic analysis of commercial peach nectars provided the concentration of C₃ carbon in these beverages

which was compared to the limit of legality, verifying if the commercial producers are respecting the current legislation rules. For beverages rich in insoluble solids, such as peach products, the beverage isotopic value must be used as a whole in δp in the equation of simple isotopic dilution for C_3 source quantification. The additives didn't interfere in results of conventional products, but interfered in *light*. Out of the eleven trademarks of commercial peach nectars analyzed, only three could be considered legal according to the law, while all seven trademarks of *light* nectars were adulterate; it was concluded that the methodology of isotopic analysis for this product has shown to be efficient to detect fraud in these beverages. The energetic values of commercial beverages, evaluated through the pump calorimetric and centesimal calculation, were correctly informed on the labels.

Keywords: fruit, beverage, legislation, fraud, isotope, IRMS.

3. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Atualmente, a tendência mundial de consumo é a substituição dos refrigerantes por bebidas mais saudáveis e funcionais, fruto da busca pela qualidade de vida, o que tem gerado crescimento constante nas opções e no volume de sucos e néctares de frutas comercializados no mercado (LÓPEZ, 2004). Tanto isso é verdade, que até mesmo as indústrias de refrigerantes perceberam esse filão e estão investindo na produção de sucos industrializados (GIGANTE, 2007; MURAD, 2007; PARDI, 2007; VENDA, 2008).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não-Alcoólicas (ABIR, 2008), além do item saúde, a falta de tempo e a crescente entrada da mulher no mercado de trabalho também são fatores que contribuem para esse crescimento.

No período de janeiro a setembro de 2006, o volume de sucos prontos para beber produzido no país foi de aproximadamente 300 milhões de litros, o que representou um crescimento de 13,5% sobre o mesmo período de 2005. O faturamento foi de cerca de R\$ 800 milhões. Apenas nos primeiros cinco meses de 2007, foram produzidos 190 milhões de litros de sucos (ABIR, 2008).

No Brasil, os sabores mais consumidos de sucos prontos para beber são uva (23,7%), pêssego (13%) e laranja (11,5%), representando juntos praticamente 50% do mercado (ABIR, 2008).

Diante dessa situação favorável, novas marcas são lançadas constantemente no mercado, acirrando a disputa com os principais fabricantes de sucos do país. Isso gera competitividade e faz com que as empresas busquem reduzir os custos de produção, algumas vezes, através de práticas fraudulentas como substituição do ingrediente autêntico por componentes mais baratos (JEZEK; SUHAJ, 2001), diluição com água, adição de açúcar, adição de sucos mais baratos de outras frutas, entre outras (OGRINC et al., 2003). Na fabricação do néctar de pêssego, uma prática comum é a adição de açúcar de cana acima das quantidades permitidas por lei.

Além de causar desvantagens econômicas para os produtores honestos (ROSSMANN, 2001), os consumidores são enganados em alguns de seus direitos como, por exemplo, a garantia que diferentes produtos devem trazer informações claras e adequadas com especificação correta de sua composição, características, qualidade, etc. (BRASIL, 1990).

Uma vez que as análises físico-químicas convencionais não detectam a origem botânica e a quantidade de açúcar empregado na fabricação dessas bebidas, a fiscalização das mesmas fica prejudicada. No entanto, a técnica de isótopos estáveis de carbono permite verificar precisamente a autenticidade de tais produtos, baseando-se nos diferentes metabolismos fotossintéticos de plantas C_3 e C_4 .

Diante do exposto acima, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de análise isotópica que permita quantificar o carbono proveniente de plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 (pêssego) e C_4 (cana-de-açúcar) em néctares de pêssego comerciais, a fim de detectar possíveis fraudes nessas bebidas. Além disso, pretendeu-se averiguar a veracidade dos valores energéticos informados nos rótulos desses produtos.

A pesquisa desenvolvida apresentou caráter de originalidade, pois tratou do desenvolvimento de uma metodologia de análise isotópica em néctares de pêssego, trabalho que deve ser feito para cada fruta. Além disso, cada bebida apresenta uma legislação específica quanto à fixação dos padrões de identidade e qualidade. Na literatura especializada, não foram encontrados trabalhos sobre análise isotópica em néctares de pêssego.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1. 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 mesmas propriedades químicas (possuem o mesmo número de prótons ou mesmo número atômico Z) e diferentes propriedades físicas (possuem diferentes números de nêutrons ou diferentes massas atômicas A), conforme mostra a Figura 1 (KELLY, 2003; DUCATTI, 2007).

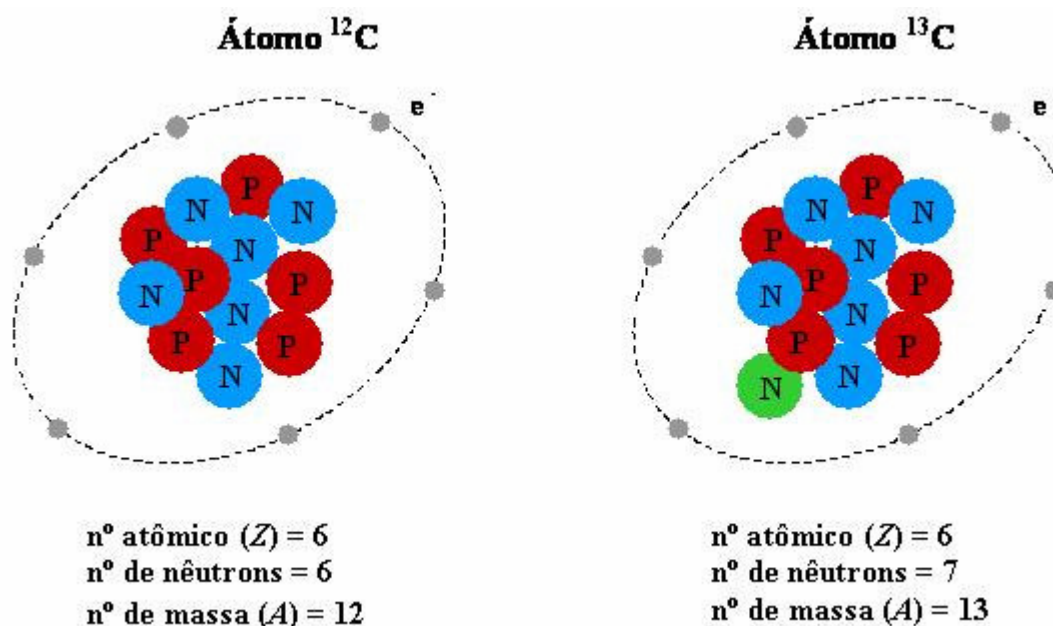


Figura 1. Isótopos de carbono.

A expressão “estável” significa que não emite radiação (QUEIROZ, 2005; SLEIMAN, 2006).

Já o termo “ambiental” refere-se ao fato de que os isótopos estáveis do Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) ocorrem naturalmente na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Cada um desses elementos apresenta um isótopo leve, normalmente mais abundante, (^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N , ^{32}S) e um ou dois isótopos pesados (^{13}C , ^2H , ^{17}O , ^{18}O , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) com abundância natural de alguns poucos per centos ou menos (QUEIROZ, 2005; SLEIMAN, 2006; 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), conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Abundância natural dos isótopos estáveis dos elementos C, H, O, N e S e suas moléculas gasosas comumente utilizadas na espectrometria de massa.

Isótopo leve	Átomos %	Isótopo pesado	Átomos %	Gás
¹ H	99,9844	² H	0,0156	H ₂
¹² C	98,8890	¹³ C	1,1110	CO ₂
¹⁴ N	99,6340	¹⁵ N	0,3660	N ₂
¹⁶ O	99,7628	¹⁷ O	0,0372	CO ₂
		¹⁸ O	0,2000	CO ₂
³² S	95,0180	³³ S	0,7500	SO ₂
		³⁴ S	4,2150	SO ₂
		³⁶ S	0,0170	SO ₂

Fonte: DUCATTI (2007).

Essas concentrações naturais e suas variações 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 (amostras com abundâncias isotópicas naturais), com desvio-padrão na ordem de 0,2‰ ou menos (MEIER-AUGENSTEIN, 1999; ROSSMANN, 2001; CALDERONE et al., 2007; 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 (Tabela 1). A forma gasosa comumente utilizada para análise do carbono é o CO₂, obtido por combustão (BOUTTON, 1996; MEIER-AUGENSTEIN, 1999; 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, os quais estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Razão isotópica absoluta dos padrões internacionais.

Razões isotópicas absolutas	Padrão Internacional
$^2\text{H}/^1\text{H} = 0,00015576$	Vienna standard mean ocean water (V-SMOW)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00200520$	
$^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00037300$	
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,01123720$	Vienna Peedee Belemnite (V-PDB)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00206710$	
$^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00037900$	
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0,00367650$	Nitrogênio Atmosférico (N_2 atm)
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,04500450$	Vienna Cañon Diable Mevalorite Troilite (V-CDT)
$^{33}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,00810000$	

Adaptado: VERKOUTEREN (2004).

Conforme a Tabela 2, 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 *Belemnite americana*, da formação geológica *PeeDee* do Estado norte-americano da Carolina do Sul (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; ROSSMANN, 2001; COPLEN et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; KELLY, 2003; OGRINC et al., 2003; VERKOUTEREN, 2004; QUEIROZ, 2005; SLEIMAN, 2006; DUCATTI, 2007), o qual foi empregado inicialmente como padrão por Craig (1957).

A mensuração do enriquecimento isotópico relativo entre a amostra e o padrão, expressa em delta (δ), é calculada através da expressão adimensional (1):

$$\delta (\text{amostra, padrão}) = \frac{r_{\text{amostra}} - r_{\text{padrão}}}{r_{\text{padrão}}} * 10^3 \quad (1)$$

Sendo: δ (amostra, padrão) = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão internacional, expresso em per mil (‰);

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

Resultados positivos indicam que a amostra apresenta mais isótopo pesado (^{13}C) que o padrão e resultados negativos indicam que a amostra apresenta menos isótopo pesado, conforme mostra a Figura 3 (SLEIMAN, 2006; DUCATTI, 2007).

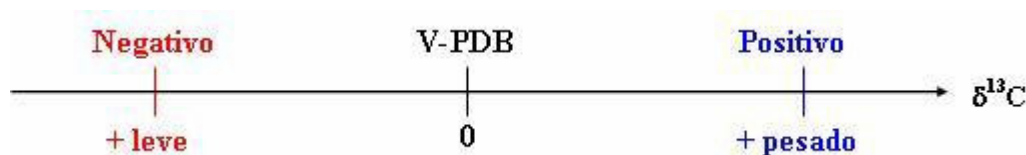


Figura 2. Relação entre resultados positivos e negativos de amostras com o isótopo de carbono mais pesado (^{13}C).

4.2. Plantas dos ciclos fotossintéticos C_3 e C_4

Três grupos de plantas (C_3 , C_4 e CAM) assimilam o CO_2 atmosférico de forma diferente durante seus ciclos fotossintéticos. As duas principais vias bioquímicas para a fixação de carbono são as de plantas com o ciclo fotossintético de Calvin-Benson (denominado C_3) e de Hatch-Slack (denominado C_4). Essa nomenclatura refere-se ao fato do primeiro composto orgânico sintetizado conter 3 e 4 átomos de carbono, respectivamente (DUCATTI, 2007). As plantas de importância para este estudo são as do grupo C_3 e C_4 .

A Figura 3 ilustra a rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_3 . Nelas, o CO_2 entra nas folhas pelos estômatos por difusão, e através deste mesmo processo passa para as células do mesófilo. Nestas células, ocorre o processo de síntese

orgânica, conhecido como ciclo fotossintético de Calvin-Benson, no qual a enzima ribulose carboxilase oxigenase (RuBisCO ou RuDPase) catalisa a reação de redução do CO_2 a duas moléculas de ácido 3-fosfoglicerato (3 átomos de carbono), que serão convertidas em carboidrato. O carboidrato formado será distribuído (ou translocado) para as demais partes do vegetal através do sistema de vasos (BOUTTON, 1996; SILVA et al., 1999; OLIVEIRA et al., 2002; DUCATTI, 2007). O pêssego, a laranja, a maçã, a uva, o arroz e a cevada são alguns exemplos de plantas C_3 .

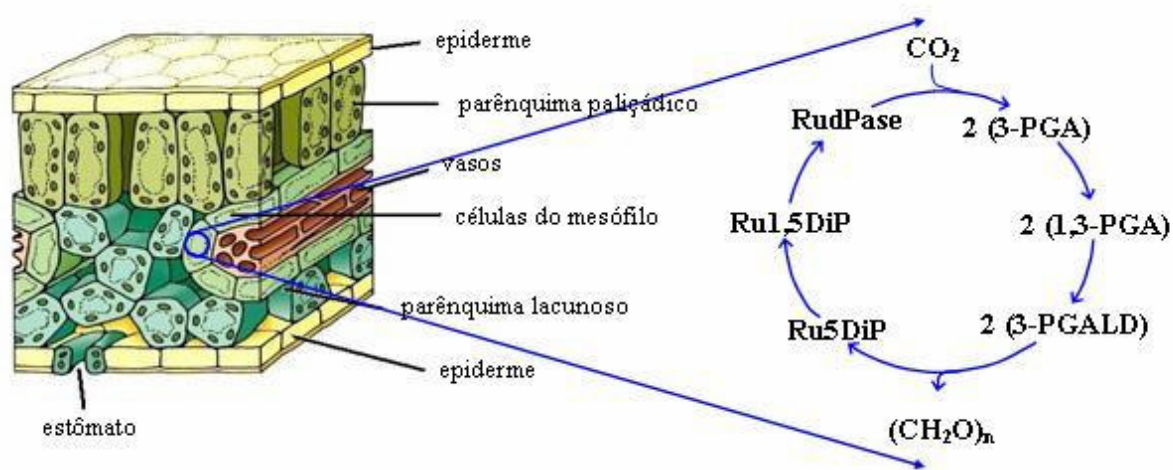


Figura 3. Rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_3 – Ciclo de Calvin-Benson (Adaptado de STRYER, 1992).

Da mesma forma, a Figura 4 mostra a rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_4 . Estas, quando comparadas com as plantas C_3 , apresentam algumas diferenças. A primeira delas é referente à anatomia foliar destas plantas; as plantas C_4 possuem dois tipos de cloroplastos: o do mesófilo e o da bainha. Funcionalmente, pode-se notar outra diferença fundamental: a produção de carboidratos não ocorre nas células do mesófilo, mas sim nas células da bainha (QUEIROZ, 2005; DUCATTI, 2007). Dessa forma, o CO_2 entra pelos estômatos por difusão, passa para as células do mesófilo, onde é fixado na forma de HCO_3^- , conhecido como ciclo de Hatch-Slack. Este composto reage com fosfoenolpiruvato (PEP), cuja reação é catalisada pela enzima fosfoenolpiruvato carboxilase

(PEPcarboxilase), formando oxalacetato, que por sua vez é reduzido a ácido aspártico ou ácido málico (ambos com 4 átomos de carbono). Estes compostos são transportados para as células da bainha, onde são descarboxilados para formar o CO_2 e piruvato. O CO_2 concentrado por esse processo entra para o ciclo bioquímico de síntese orgânica da mesma forma que no ciclo das plantas C_3 , resultando na produção de carboidratos (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 C_4 .

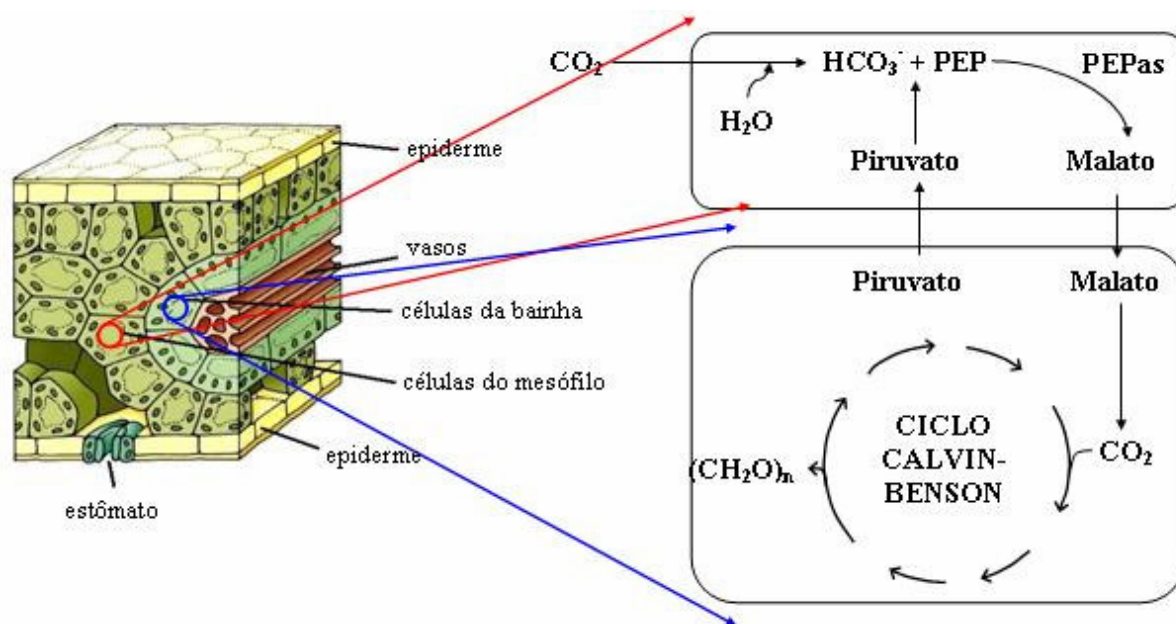


Figura 4. Rota bioquímica da síntese de carboidratos em plantas C_4 – Ciclo de Hatch-Slack (Adaptado de STRYER, 1992).

Ao longo desses processos de produção de carboidratos, o carbono do CO_2 sofre um fracionamento isotópico, ocorrendo diminuição da concentração de ^{13}C e aumento da concentração de ^{12}C . 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 CO_2 por ação enzimática e parâmetros físicos como a difusão e a relação da pressão interna e externa do CO_2 nos estômatos.

Sendo assim, todas as espécies de plantas C_3 têm valores de $\delta^{13}C$ compreendidos entre -22 e -34‰ , com valor médio de -28‰ ; enquanto que as espécies do ciclo C_4 apresentam valores entre -9 a -16‰ , com valor médio de $-12,5\text{‰}$ (BOUTTON, 1996; PUPIN et al., 1998; ROSSI et al., 1999; SILVA et al., 1999; COPLEN et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; PADOVAN et al., 2003; QUEIROZ, 2005; SLEIMAN, 2006; DUCATTI, 2007), conforme mostra a Figura 5.

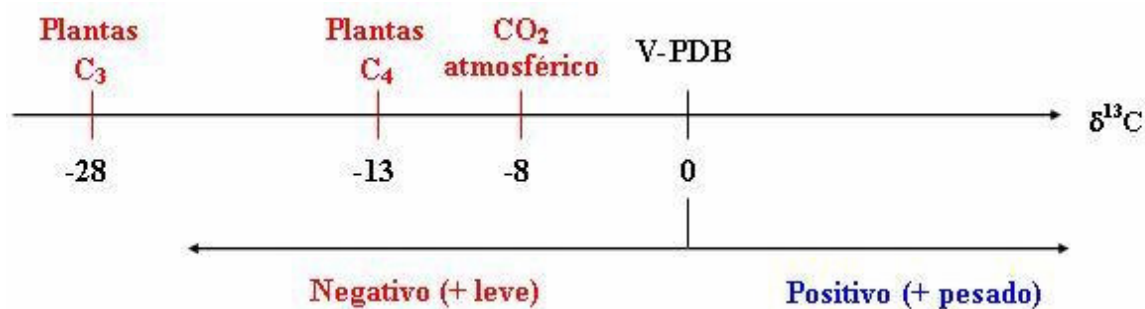


Figura 5. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) do CO_2 atmosférico, das plantas C_3 e das plantas C_4 .

Dessa forma, as espécies C_3 e C_4 apresentam valores de $\delta^{13}C$ 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 nos seus respectivos produtos industrializados, como suco, açúcar, álcool, etc. podendo verificar, com precisão, qual origem botânica do carbono em determinado produto (ROSSMAN, 2001).

4.3. Fracionamento isotópico

Pode-se definir fracionamento isotópico como uma variação nas concentrações das várias espécies isotópicas em diferentes regiões de um sistema físico sujeito a um determinado processo físico, químico ou biológico (DUCATTI, 2007).

O modelo de fracionamento isotópico do carbono nas plantas C_3 (equação 2) foi elucidado por Farquhar et al. (1982) e citado por diversos autores

(BOUTTON, 1996; BROOKS et al., 2002; DUCATTI, 2007), os quais mencionaram o mesmo tipo de tratamento para caracterizar o fracionamento em plantas C₄ (equação 3).

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{planta C3})} = \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO2 atm})} - [a + (b - a) * (p_i/p_a)] - d \quad (2)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{planta C4})} = \delta^{13}\text{C}_{(\text{CO2 atm})} - [a + (b_4 + \phi b_3 - a) * (p_i/p_a)] \quad (3)$$

Sendo: $\delta^{13}\text{C}_{(\text{planta C3 ou C4})}$ = enriquecimento isotópico do tecido vegetal em relação ao padrão (V-PDB);

$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO2 atm})}$ = enriquecimento isotópico do CO₂ atmosférico em relação ao padrão (V-PDB);

a = fracionamento devido difusão do CO₂ pelos estômatos (+4,4‰). Nesta fase, o ¹²CO₂ difunde-se mais eficientemente que o ¹³CO₂ em função deste possuir menor massa atômica;

b = fracionamento devido à incorporação do CO₂ em um composto orgânico no ciclo bioquímico de síntese orgânica, o qual, através da ação da enzima RuDPase, reage com um composto de 5 carbonos, formando duas moléculas de 3-PGA. Nesta etapa, ocorre grande fracionamento isotópico na ordem de +30‰, resultando novamente no enriquecimento de ¹²CO₂ e diminuição na concentração de ¹³CO₂;

p_i/p_a = relação entre a pressão intercelular de CO₂ na fase gasosa (p_i) e a pressão ambiental de CO₂ (p_a), variando conforme a abertura dos estômatos, sendo, portanto, dependente das condições ambientais (estômato fechado: $p_i/p_a = 0$, estômato aberto: $p_i/p_a = 1$);

d = outros fatores isotopicamente desprezíveis;

b₄ = após entrar pelos estômatos, o CO₂ segue para as células do mesófilo foliar, onde ocorre a passagem do CO₂ para HCO₃⁻. Nesta reação as duas formas de carbono CO₂ (¹³CO₂ e ¹²CO₂) reagem de maneira diferenciada gerando diferença isotópica no produto final. Para esta reação atribui-se um valor e₄ = -8‰, ocorrendo aumento da concentração de ¹³C. Após a formação de HCO₃⁻, ainda nas células do mesófilo, ocorre a incorporação desse produto em um transportador (malato ou aspartato) pela ação da enzima PEP-carboxilase. Nestas reações ocorre o fracionamento isotópico com valor b'₄ = +2‰. Portanto, o efeito líquido da

incorporação do CO₂ em um transportador será expresso por um valor denominado $b_4 = e_4 + b'_4$, ou seja, $b_4 = -6\%$.

b_3 = significa incorporação do CO₂ em um composto orgânico pela ação da RuBP-carboxilase nas células da bainha, na qual ocorre grande fracionamento isotópico, atribuindo-se um valor de $+30\%$, ocorrendo enriquecimento do ¹²CO₂ e diminuição da concentração de ¹³CO₂.

ϕ = o CO₂ incorporado em uma molécula de malato ou aspartato é transportado para as células da bainha, onde entra no ciclo bioquímico de síntese orgânica da mesma forma que no ciclo das plantas C₃. Neste momento, parte do CO₂, ao invés de entrar neste ciclo, pode retornar para as células do mesófilo podendo ser reincorporado ou retornar à atmosfera. Esta taxa de CO₂ que retorna para as células da bainha já foi estimada em 0,37.

Valores positivos nos fatores (a, b, b₃) indicam que o produto apresenta maior concentração de ¹²C que o estágio inicial, ao passo que valores negativos indicam enriquecimento de ¹³C. Observa-se também que os termos são constantes e as únicas variáveis são a relação p_i/p_a e o valor do $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ atmosférico, o qual varia de acordo com o meio onde as plantas se desenvolveram (QUEIROZ, 2005; DUCATTI, 2007).

4.4. Diluição isotópica

Quando duas fontes que diferem isotopicamente entre si são misturadas uniformemente, a composição do produto gerado reflete a contribuição isotópica destas duas fontes, assim como a quantidade relativa de cada uma delas. Este é o princípio básico da diluição isotópica (DUCATTI, 2007).

Portanto, ao misturar, por exemplo, polpa concentrada de pêssigo (C₃) e açúcar de cana (C₄) para elaboração de um néctar, este 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 pode ser obtida pela equação 4, cujo valor de $\delta^{13}\text{C}$ do produto reflete a proporção de ¹³C de cada fonte:

$$\delta a * (C_3) + \delta b * (C_4) = \delta \text{produto} \quad (4)$$

Sendo: δ_a e δ_b = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das fontes de carbono dos padrões de pêsego e açúcar de cana, respectivamente (adimensional);

δ_{produto} = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) do produto (adimensional);

C_3 e C_4 = proporções relativas das fontes de pêsego e açúcar de cana, para as quais $C_3 + C_4 = 1$.

Segundo Queiroz (2005), a equação 4 pode ficar mais precisa utilizando um fator de correção com base na participação de açúcares da fruta na composição dos sólidos solúveis de cada fonte utilizada na produção da bebida (equação 5). Este fator de correção pode variar em função de diversos fatores intrínsecos da fruta como, por exemplo, variedade e período de maturação.

$$\% C_3 = \frac{B(\delta_{\text{produto}} - \delta_b)}{A(\delta_a - \delta_{\text{produto}}) + B(\delta_{\text{produto}} - \delta_b)} * 100 \quad (5)$$

Sendo: $\% C_3$ = contribuição relativa do carbono do pêsego na bebida;

δ_a e δ_b = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das fontes de carbono dos padrões de pêsego e açúcar de cana, respectivamente (adimensional);

δ_{produto} = enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) do produto (adimensional);

A = relação do teor de açúcar do pêsego / °Brix do pêsego (adimensional);

B = relação do teor de açúcar de cana / °Brix do açúcar de cana (adimensional).

O princípio da equação 5 é semelhante às relações das misturas isotópicas efetuadas com a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em água doce e água do mar, no qual, Criss (1999) utilizou das concentrações deste elemento químico para efetuar as misturas.

4.5. Aplicação dos isótopos de carbono em alimentos e bebidas

A qualidade de alimentos e bebidas tornou-se um problema mundial e é cada vez mais importante detectar a introdução de produtos adulterados e de qualidade inferior no mercado (EGITO et al., 2006).

O desenvolvimento de diferentes técnicas para a autenticação de alimentos e bebidas 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 de práticas fraudulentas observadas nas indústrias (REID et al., 2006).

A autenticação definitiva e efetiva de produtos requer o uso de técnicas analíticas altamente sofisticadas, pois os responsáveis pelas fraudes empregam métodos de adulteração e falsificação cada vez mais difíceis de detectar. A análise isotópica talvez seja a mais sofisticada para essas avaliações (REID et al., 2006).

O desenvolvimento da técnica de isótopos estáveis de carbono teve início nas Ciências Geológicas e rapidamente foi introduzida na área de alimentos e bebidas para a determinação da origem vegetal dos produtos (ROSSMAN, 2001) e, nos últimos anos, vem se tornando um interessante instrumento analítico para confirmar a qualidade dos mesmos (KAROUI; BAERDEMAEKER, 2007).

A mais importante aplicação dos isótopos estáveis de carbono tem sido na detecção de misturas de compostos produzidos a partir de plantas C_3 e C_4 , em função da grande diferença entre a composição isotópica destes dois tipos de plantas.

Nos últimos dez anos, vários trabalhos foram publicados baseando-se nessas diferenças. Por exemplo, utilizou-se o princípio da diluição isotópica para detectar vinhos, fermentados de fruta e *brandies* misturados com álcool de cana ou adição de açúcares C_4 durante a fermentação (chaptalização) (WEBER et al., 1997; GIMENÉZ-MIRALLES et al., 1999; PISSINATTO et al., 1999; GUILLOU et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2002; OGRINC et al., 2003; JAMIN et al., 2004); detectar méis misturados com açúcar de cana ou xarope de milho (ROSSI et al., 1999; KELLY, 2003; PADOVAN et al., 2003; COTTE et al., 2007; JATI, 2007); verificar a composição de cervejas quanto à proporção de malte de cevada (C_3) e adjuntos cervejeiros (C_4) utilizados em sua fabricação (BROOKS et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; SLEIMAN, 2006; CALDERONE et al., 2007); detectar fraudes em sucos e néctares de frutas (ROSSMANN et al., 1997; GONZALEZ et al., 1998; PUPIN et al., 1998; GUILLOU et al., 1999; SILVA et al., 1999; JAMIN et al., 2000; SIMPKINS et al., 2000; ANTOLOVICH et al., 2001; KELLY, 2003; OGRINC et al., 2003; QUEIROZ, 2005;

FIGUEIRA, 2008). É oportuno salientar que nenhum dos trabalhos encontrados sobre análise isotópica em sucos e néctares de frutas faz menção a produtos à base de pêssego.

A importância que esta metodologia vem assumindo pode ser avaliada pelo fato de a mesma ser a oficial empregada nos Estados Unidos da América nas análises de controle de qualidade de pureza do mel e sucos de frutas naturais (OLIVEIRA, et al., 2002). O método dos isótopos estáveis também é reconhecido oficialmente pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005) como um procedimento científico para identificar variações das razões isotópicas em vinagre e sucos de maçã, laranja, etanol derivado de sucos de fruta e xarope de bordo (*maple*).

No Brasil, a análise isotópica é método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para determinação da razão isotópica do carbono em suco, refresco, néctar e bebidas de uva (BRASIL, 2007). Também aprova o uso dessa análise em produtos e subprodutos das plantas do ciclo fotossintético C₃ e C₄, como vinhos e derivados, fermentados de maçã, fermentado de arroz e agrin (BRASIL, 2001a).

O trabalho desenvolvido seguiu orientação do MAPA, para o qual já foram elaborados estudos bastante recentes com cervejas nacionais (SLEIMAN, 2006), bebidas de laranja (QUEIROZ, 2005) e de maçã (FIGUEIRA, 2008). Tanto o presente trabalho como os anteriormente mencionados foram realizados no Centro de Isótopos Estáveis Ambientais em Ciências da Vida do Instituto de Biociências da UNESP, Campus de Botucatu, um laboratório credenciado a realizar análises isotópicas da razão ¹³C/¹²C em bebidas, de maneira geral, bem como emitir seus respectivos laudos oficiais (BRASIL, 2001b).

4.6. Legislação de polpa concentrada, néctar de pêssego e bebidas de baixa caloria (*light*)

- **Polpa concentrada utilizada na fabricação de sucos e néctares de frutas**

A legislação brasileira não determina os padrões de identidade e qualidade para polpas de pêssego. Dessa forma, recorreu-se às normas gerais do *Codex Alimentarius* (2005) para sucos e néctares de frutas.

A polpa concentrada de fruta utilizada na elaboração dessas bebidas é obtida mediante eliminação física de água da polpa em uma quantidade suficiente para elevar

o °Brix em 50% mais que o valor estabelecido para a polpa reconstituída da mesma fruta. No caso do pêssego, a polpa reconstituída deve apresentar 10,5°Brix.

- **Néctar de pêssego**

Néctar de pêssego é a bebida não fermentada, obtida da dissolução, em água potável, da parte comestível do pêssego – *Prunus persica* (L.) Batsch – e açúcares, destinada ao consumo direto, podendo ser adicionado de ácidos (BRASIL, 2003a).

Não será permitida a associação de açúcares e edulcorantes hipocalóricos e não-calóricos na fabricação de néctar (BRASIL, 1997).

O néctar de pêssego deve obedecer às seguintes características e composição (Tabela 3):

Tabela 3. Características e composição do néctar de pêssego.

	Mínimo	Máximo
Polpa de pêssego (g/100g)	40,00	-
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	11,00	-
Acidez total em ácido cítrico (g/100g)	0,15	-
Açúcares totais (g/100g)	7,00	-
Cor	Amarelada	
Sabor	Característico	
Aroma	Próprio	

Fonte: BRASIL (2003a).

- **Bebidas de baixa caloria**

Bebida de baixa caloria é a bebida não-alcoólica e hipocalórica, devendo ter o conteúdo de açúcares adicionados normalmente na bebida convencional, inteiramente substituído por edulcorantes hipocalóricos e não-calóricos, naturais ou artificiais. Os aditivos a serem utilizados nessa bebida 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).

É permitido o uso do termo *light* nos rótulos das bebidas de baixa caloria (BRASIL, 1999).

4.7. Pêssego

O pessegueiro pertence à família Rosácea, subfamília Prunoidea, gênero *Prunus* (L.) e subgênero *Amygdalus*. Todas as cultivares comerciais pertencem à espécie *Prunus persica* (L.) Batsch (SACHS; CAMPOS, 1998).

Trata-se de uma espécie nativa da China, tendo sido encontradas referências na literatura chinesa de 20 séculos a.C. O nome, entretanto, é originário da Pérsia, que foi erroneamente tomado como país de origem dessa espécie. O pessegueiro também era conhecido no mundo grego-romano, no século a.C. Provavelmente, teria sido levado da China para Pérsia e daí espalhado pela Europa. No Brasil, o pessegueiro foi introduzido em 1532, por Martim Afonso de Souza, por meio de mudas trazidas da Ilha da Madeira e plantadas em São Vicente, São Paulo (SACHS; CAMPOS, 1998).

É uma planta típica de clima temperado, apresentando as características de folhas caducas e a exigência de um período de inverno, durante o qual ela encontra condições de repouso hibernal, período este indispensável ao seu desenvolvimento. O pessegueiro prefere locais de clima frio moderado, em que as temperaturas durante o inverno não sejam inferiores a 0°C, mas que sejam constantes, sem elevações bruscas, não sujeitos a geadas tardias, ventos frios, chuvas excessivas ou granizo durante a fase de vegetação (PENTEADO, 1986).

Em relação aos aspectos nutricionais, o pêssego apresenta teor de vitamina C entre 26,6 e 30,0mg/100g (SACHS; CAMPOS, 1998; FRANCO, 1999). A quantidade dessa vitamina recomendada por Brasil (2003b) é de 45mg/dia, o que significa que duas frutas são suficientes para suprir as necessidades diárias de um organismo humano adulto, de ambos os sexos. Além da vitamina C, o pêssego de polpa amarela também é rico em carotenóides importantes por serem antioxidantes, estimuladores das funções imunológicas e protetores contra determinados tipos de câncer (SACHS; CAMPOS, 1998).

4.7.1. Produção mundial e nacional

A produção mundial de pêssegos é de aproximadamente 12 milhões de toneladas, sendo os principais produtores a China, a Itália, os Estados Unidos e a Espanha, produzindo juntos 60% da oferta mundial. Embora sendo o maior produtor mundial, a China não figura na relação dos países exportadores, o que se deve ao grande consumo interno. Ainda com base nessas mesmas estatísticas, na América do Sul, o Chile e a Argentina aparecem na 8ª e 9ª posições, respectivamente, com produção de aproximadamente 280 mil toneladas/ano e o Brasil na 13ª, com uma produção anual de 146 mil toneladas (PROTAS; MADAIL, 2003; CAMPOS et al., 2005).

No Brasil, o pêssego é produzido principalmente nos estados do sul, onde as condições naturais, sobretudo o clima temperado, favorecem a exploração comercial. O Rio Grande do Sul é o principal produtor, com cerca de 46% da produção nacional (CAMPOS et al., 2005).

4.7.2. Estrutura de exploração

O pêssego, no Brasil, destina-se ao seu consumo *in natura* e à industrialização, principalmente para fabricação de produtos enlatados. A produção de polpa é mal explorada no país, sendo que hoje, 100% das polpas de pêssego utilizadas pelas indústrias de sucos prontos são importadas do Chile e da Argentina (TAVARES, 2006; ELES, 2007).

4.8. Valor energético de produtos alimentícios

A unidade habitualmente usada para expressar o valor energético de produtos alimentícios é a caloria, a qual corresponde à quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1g de água de 14,5°C para 15,5°C. No entanto, esta definição pode ser generalizada dizendo simplesmente que caloria é a quantidade de energia necessária para elevar em 1°C a temperatura de 1g de água (CALORIMETRIA, 2006).

A unidade de energia padrão utilizada pelo Sistema Internacional de Medidas (SI) é o *Joule* (J). Um *Joule* é a energia gasta para movimentar 1kg pela distância de 1 metro utilizando uma força de 1 Newton (*Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO, 2003).

Todavia, por muitas décadas, a energia de alimentos tem sido expressa em calorias. Apesar da recomendação de mais de 30 anos para utilizar somente o *Joule*, cientistas, nutricionistas e consumidores ainda têm dificuldade em abandonar o termo caloria. Em função disso, na rotulagem nutricional dos produtos alimentícios, os valores energéticos devem ser expressos em ambas as unidades, representadas lado a lado (FAO, 2003).

Uma caloria corresponde a 4,186 *Joule* (FAO, 2003; CALORIMETRIA, 2006).

A determinação do valor energético de um alimento é realizada através da bomba calorimétrica. Estes valores podem ser estimados pela composição centesimal (%) e pelo uso de tabelas de composição de alimentos. No entanto, muitas dessas tabelas fazem referência ao pêssego quanto fruta e ao produto enlatado, mas não ao néctar propriamente dito.

- **Bomba calorimétrica**

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).

- **Composição centesimal**

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

4.8.1. Rotulagem nutricional

Rotulagem nutricional é toda descrição destinada a informar ao consumidor sobre as propriedades nutricionais de um alimento. A rotulagem nutricional compreende, principalmente, a declaração de valor energético e de nutrientes (carboidratos, proteínas, gorduras totais, entre outros). Entende-se por nutriente qualquer substância química consumida normalmente como componente de um alimento, que proporciona energia e/ou; é necessária ou contribua para o crescimento, desenvolvimento e a manutenção da saúde e da vida e/ou; cuja carência possa ocasionar mudanças químicas ou fisiológicas características (BRASIL, 2003b).

No Brasil, o valor energético de diferentes produtos alimentícios deve ser expresso em kcal e kJ, declarado em números inteiros. Já os teores de carboidratos, proteínas e gorduras totais devem ser expressos em gramas, declarados de acordo com o estabelecido pela Tabela 4 (BRASIL, 2003b):

Tabela 4. 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 (2003b).

A informação nutricional será expressa como “zero” ou “0” ou “não contém” para valor energético e/ou nutrientes quando o alimento contiver quantidades menores ou iguais às estabelecidas como “não significativas” (BRASIL, 2003b) de acordo com a Tabela 5:

Tabela 5. Quantidades estabelecidas como “não significativas” para valores energéticos e nutrientes 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 (2003b).

A legislação permite um erro de 20%, para mais ou para menos, nos valores de componentes nutricionais informados nos rótulos dos produtos em relação ao encontrado na análise (BRASIL, 2003b).

5. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Bebidas da Faculdade de Ciências Agrônômicas e no Centro de Isótopos Estáveis Ambientais do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista /UNESP, Campus de Botucatu.

5.1. Materiais

- Três amostras de polpas concentradas de pêssego provenientes de diferentes indústrias produtoras de néctar de pêssego. Essas indústrias informaram que estas matérias-primas foram importadas do Chile e da Argentina;
- Onze amostras de açúcares de cana da safra 2007 (cristal, cristal moído, refinado amorfo, refinado granulado, líquido, invertido, demerara e glacê) fornecidas por usinas;
- Quatro amostras de aditivos comuns em todas as bebidas comerciais e permitidos pela legislação brasileira: acidulante (ácido cítrico), antioxidante (ácido ascórbico), espessante (goma xantana) e aromatizante (idêntico ao natural), além de dois edulcorantes utilizados nos produtos *light* (sucralose e acessulfame K). Esses aditivos também

foram obtidos junto às indústrias produtoras de néctar de pêsego, bem como suas dosagens nas formulações;

- Trinta e seis néctares de pêsego produzidos em laboratório, e nove calculados de maneira teórica;
- Onze marcas de néctares de pêsego e sete marcas de néctares *light* encontradas no mercado brasileiro.

5.2. Métodos

As etapas seguidas neste trabalho foram propostas por Figueira (2008).

5.2.1. Produção de néctares de pêsego em laboratório (bebidas-padrão e adulteradas)

Foram produzidos, em laboratório, néctares de pêsego de acordo com a legislação brasileira (bebidas-padrão) e também néctares adulterados, com quantidade insuficiente de polpa (<40% m/m).

Dessa forma, a partir da polpa de pêsego, do açúcar de cana e da água destilada foi feito um balanço de massa para produzir bebidas com concentração final de sólidos solúveis em 11°Brix (valor mínimo permitido por lei) e 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90 % de polpa a 10,5°Brix (m/m). Esta concentração de sólidos solúveis da polpa foi empregada conforme o *Codex Alimentarius* (2005).

Com base nos resultados obtidos através desse balanço de massa, calculou-se a quantidade teórica de fonte C₃ (% de sólidos solúveis da polpa) nos néctares, através da equação 6 (°Brix).

5.2.2. Análises físico-químicas das matérias-primas, dos néctares produzidos em laboratório e das bebidas comerciais de pêsego

As polpas de pêsego, os néctares produzidos em laboratório e as bebidas comerciais foram analisados, em triplicata, para °Brix, pH, acidez titulável e *ratio*. Nas polpas concentradas também foi feita análise de açúcares redutores totais (ART).

- **°Brix**

Como os sólidos insolúveis interferem diretamente na mensuração do °Brix (equação 6), as amostras foram injetadas diretamente no 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.

$$^{\circ}\text{Brix} = \frac{\text{Massa de Sólidos Solúveis}}{\text{Massa da Solução}} * 100 \quad (6)$$

- **pH**

A leitura do pH foi realizada em peagômetro digital (Micronal; modelo B474).

- **Acidez Titulável**

Para determinar a acidez titulável (equação 7), foram adicionados 10mL de amostra, 100mL de água destilada e 3 gotas de indicador fenolftaleína a 1% em um erlenmeyer de 250mL. Esta solução foi mantida sob agitação enquanto procedeu-se a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N até coloração rósea, segundo Brasil (2005). Os resultados obtidos foram transformados para g de ácido cítrico/100g de amostra.

$$\text{Acidez Titulável} = \frac{N * V * 64}{V_a * 1000} * 100 \quad (7)$$

Sendo: N = normalidade de NaOH;

V = volume médio de NaOH titulado (mL);

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

V_a = volume de amostra utilizada (10mL).

- **Ratio**

É a razão entre °Brix e acidez titulável, conforme a equação 8. Os resultados desta análise são adimensionais.

$$Ratio = \frac{^{\circ}\text{Brix}}{\text{Acidez Titulável}} \quad (8)$$

- **Açúcares Redutores Totais (ART)**

A quantificação do ART (equação 9) foi realizada somente nas polpas concentradas de pêssigo pelo método de Lane-Eynon, utilizando solução de Fehling (método adaptado de COPERSUCAR, 1978). Os resultados obtidos foram transformados para g de glicose/100g de amostra, para determinar a porcentagem de ART em função do °Brix das polpas concentradas.

$$ART = \frac{T * D * 1000}{V} \quad (9)$$

Sendo: T = título do licor de Fehling (0,00580);

D = fator de diluição da amostra (D = 10);

V = volume médio de amostra titulada (mL).

5.2.3. Análise isotópica das matérias-primas, dos néctares produzidos em laboratório e das bebidas comerciais de pêssigo

Os produtos polposos de pêssigo (polpa, néctares produzidos em laboratório e bebidas comerciais – δ_p) foram analisados isotopicamente, assim como suas frações: açúcares purificados (δ_p) e sólidos insolúveis (padrão interno – δ_a).

Os açúcares de cana (δ_b) e os aditivos também foram analisados isotopicamente.

Para serem analisadas no espectrômetro de massa de razões isotópicas, essas amostras foram preparadas da seguinte forma:

- **Análise isotópica dos sólidos insolúveis (padrão interno) – δa**

Uma alíquota de 100mL da polpa de pêssego a 10,5°Brix, ou dos néctares produzidos em laboratório, ou das bebidas comerciais foi centrifugada a 4500rpm (1610G) durante 5 minutos para separação dos sólidos insolúveis.

Os sólidos insolúveis, depositados no fundo do tubo de centrífuga, receberam 20mL de água destilada e foram agitados durante 1 minuto. Em seguida, o volume do tubo foi completado para 50mL com água destilada e, novamente, centrifugado a 4500rpm (1610G) por 5 minutos. Repetiu-se este procedimento por mais quatro vezes (até °Brix = zero).

Segundo Rossmann et al. (1997), os sólidos insolúveis (padrão interno) quando passam por um tratamento com acetona, eliminam carotenóides que interferem na mensuração do valor isotópico. Este fato foi confirmado nos trabalhos de Queiroz (2005) e Figueira (2008) que estudaram a influência do preparo da polpa de laranja e maçã para análise isotópica, utilizando água e acetona. Por esta razão, o presente trabalho foi realizado extraíndo-se os sólidos insolúveis com acetona.

Desse modo, após as cinco lavagens com água destilada, adicionou-se 15mL de acetona pura aos sólidos insolúveis depositados no fundo do tubo, o qual foi agitado por 1 minuto. Em seguida, o mesmo foi completado para 50mL com água destilada e centrifugado nas condições já mencionadas. Repetiu-se mais uma vez este procedimento e, em seguida, foram feitas mais duas lavagens com água destilada para remover a acetona.

Os sólidos insolúveis foram transferidos para tubos *ependorffs* e liofilizados. Em seguida, foram pesados de 500 a 600 μ g da amostra em cápsulas de estanho, as quais foram empacotadas e colocadas no Analisador Elementar (EA 1108 – CHN – Fisons Elemental Analyzer) para serem queimadas (*flash* combustão) a 1020°C liberando CO₂. Este gás foi comparado com o CO₂ padrão para a determinação do $\delta^{13}\text{C}$ no Espectrômetro de Massa de Razões Isotópicas (Delta S Finnigan Mat).

- **Análise isotópica dos açúcares de cana – δb**

Os açúcares no estado líquido foram diluídos com água destilada até a concentração de 10°Brix. Em seguida, foi pipetado 0,4 μ L de cada amostra em cápsulas de

estanho, as quais foram empacotadas e colocadas no Analisador Elementar conforme mencionado no item anterior.

Os açúcares no estado sólido (granulados) foram moídos em moinho criogênico de nitrogênio líquido (Spex CertiPrep 6750 Freezer/Mill) durante três minutos a temperatura de -196°C para obter um material homogêneo e com textura fina ($\leq 65\mu\text{m}$). Em seguida, foram pesados de 50 a $60\mu\text{g}$ de cada amostra em cápsulas de estanho para serem colocadas no Analisador Elementar.

- **Análise isotópica dos produtos – δp**

Entende-se por produtos a polpa de pêsego a $10,5^{\circ}\text{Brix}$, os néctares produzidos em laboratório e as bebidas comerciais. Para analisá-los isotopicamente, pipetou-se $0,4\mu\text{L}$ das amostras em cápsulas de estanho para serem colocadas no Analisador Elementar.

- **Análise isotópica dos açúcares purificados extraídos dos produtos – δp**

Para realizar a análise isotópica dos açúcares contidos nos produtos foi utilizada a metodologia de extração e purificação proposta por Koziat et al. (1993). Nesta metodologia, 100mL da polpa de pêsego a $10,5^{\circ}\text{Brix}$, dos néctares produzidos em laboratório e das bebidas comerciais foram centrifugados a 4500rpm (1610G) durante 5 minutos para a separação dos sólidos insolúveis. O líquido sobrenadante foi transferido para um béquer de 250mL , no qual se adicionou 4g de hidróxido de cálcio (PA). Em seguida, a mistura foi aquecida até 90°C , sendo novamente centrifugada, nas mesmas condições, para retirar os ácidos orgânicos. Novamente, o líquido sobrenadante foi coletado em um béquer de 250mL e adicionado de ácido sulfúrico a 2N até atingir $\text{pH} = 5$, sendo novamente aquecido até 90°C . Após o resfriamento à temperatura ambiente, a amostra foi mantida a 4°C por 12 horas, para remoção do excesso de cálcio. Neste período, ocorreu a formação de CaSO_4 , o qual foi desprezado. Foi pipetado $0,4\mu\text{L}$ do sobrenadante (solução açucarada) em cápsulas de estanho para serem colocadas no Analisador Elementar.

- **Análise isotópica dos aditivos**

O acidulante (ácido cítrico), o antioxidante (ácido ascórbico), o espessante (goma xantana) e os edulcorantes (sucralose e acesulfame K) são amostras sólidas. Dessa forma, foram pesados de 50 a 60 μ g de cada amostra em cápsulas de estanho.

O aroma de pêssego, por ser bastante volátil, precisou ser pipetado (0,4 μ L) em cápsulas de estanho contendo *Chromosorb W*, o qual impede sua volatilização. Imediatamente, elas foram empacotadas e colocadas no Analisador Elementar.

5.2.4. Definição do melhor parâmetro de δp para quantificar a participação de fonte C₃ em néctares de pêssego produzidos em laboratório

Mensurando o enriquecimento isotópico relativo dos néctares (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 através da equação da diluição isotópica simples (equação 4: $\delta a * C_3 + \delta b * C_4 = \delta p$). No entanto, foi possível adotar dois valores isotópicos diferentes em δp (néctar e seu respectivo açúcar purificado), conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de δp a serem adotados na equação da diluição isotópica simples (equação 4) para quantificar a participação de fonte C₃ em néctares de pêssego.

δa ($\delta^{13}C$)	δb ($\delta^{13}C$)	δp ($\delta^{13}C$)
Sólidos Insolúveis	Açúcar de Cana	Néctares
Sólidos Insolúveis	Açúcar de Cana	Açúcares Purificados Extraídos dos Néctares

Os resultados obtidos em cada um dos parâmetros de δp foram comparados com a quantidade de fonte C₃ calculada pelo balanço de massa de sólidos solúveis (°Brix – valor teórico). O parâmetro que apresentou os resultados práticos mais próximos dos resultados teóricos foi escolhido para quantificar a concentração de carbono originário de fonte C₃ nas bebidas comerciais.

5.2.5. Comparação da mensuração de fonte C₃ em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos

Segundo Queiroz (2005), a inclusão de alguns aditivos permitidos por lei pode falsear o resultado isotópico em bebidas comerciais.

Para avaliar a influência que esses aditivos podem causar na mensuração de fonte C₃, foram produzidos 5 néctares de pêssego com aditivos e 5 néctares de pêssego sem aditivos, com a mesma porcentagem de polpa a 10,5°Brix (40% m/m) e açúcar de cana. Essas bebidas foram comparadas estatisticamente, utilizando-se Análise de Variância, conforme Gomes (1973):

- Hipótese Ho: com aditivos igual sem aditivos;
- Hipótese alternativa Há: com aditivos diferente sem aditivos;
- Teste *t* com nível de probabilidade a 5%, bilateral (equação 10):

$$t = \frac{T_{\text{com}} - T_{\text{sem}}}{\sqrt{\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r}\right) * s^2}} \quad (10)$$

Sendo: T_{com} = média do tratamento “com aditivos”;

T_{sem} = média do tratamento “sem aditivos”;

r = número de repetições por tratamento (5);

s = desvio-padrão do resíduo.

O mesmo foi feito para os néctares *light*, porém, estes foram produzidos sem adição de açúcar de cana.

Os aditivos utilizados na produção dos néctares de pêssego, bem como suas quantidades, estão representados na Tabela 7.

Tabela 7. Aditivos utilizados na produção de néctar de pêsego e suas quantidades.

Néctares		
Aditivo	Função	Quantidade (% m/m)
Ácido Ascórbico	Acidulante	0,0219
Ácido Cítrico	Antioxidante	0,0810
Aroma de Pêssego	Aromatizante	0,0286
Goma Xantana	Espessante	0,0095
Néctares <i>light</i>		
Ácido Ascórbico	Acidulante	0,0148
Ácido Cítrico	Antioxidante	0,0839
Aroma de Pêssego	Aromatizante	0,0148
Goma Xantana	Espessante	0,0099
Acessulfame K	Edulcorante	0,0010
Sucralose	Edulcorante	0,0148

Fonte: Indústrias produtoras de néctar de pêsego.

5.2.6. Definição da equação mais adequada para mensuração de fonte C₃ em néctares de pêsego produzidos em laboratório

A participação de fonte C₃ em néctares de pêsego pode ser quantificada utilizando as equações 4 (diluição isotópica simples) e 5 (diluição isotópica com fator de correção).

Para quantificar a participação de fonte C₃, através da equação 4, adotou-se o valor isotópico dos sólidos insolúveis em δ_a , a média do valor isotópico dos açúcares de cana em δ_b e o valor isotópico dos néctares ou dos açúcares purificados extraídos dessas bebidas em δ_p .

Na equação 5, foi empregada a mesma metodologia usada para a equação 4, porém usando a média dos fatores de correção (A), com base na participação dos açúcares do pêsego na composição dos sólidos solúveis das polpas concentradas.

A equação que forneceu os resultados práticos mais próximos dos resultados teóricos (°Brix) foi escolhida para quantificar a concentração de carbono originário de uma fonte C₃ nas bebidas comerciais.

5.2.7. Concepção do limite de legalidade para néctares de pêssego

Para determinar a legalidade dos produtos comerciais foi necessária a criação do limite de legalidade, o qual fornece a concentração mínima de fonte C_3 que um néctar de pêssego deve ter para ser considerado legal, perante a legislação brasileira.

Dessa forma, o limite de legalidade foi obtido pela mensuração teórica da quantidade de fonte C_3 , calculada pelo balanço de massa de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$) em néctares de pêssego com concentrações de 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13,0; 13,5; 14,0; 14,5 e 15,0 $^{\circ}\text{Brix}$ e 40% de polpa a 10,5 $^{\circ}\text{Brix}$ (menor valor permitido por lei) em relação à massa de cada néctar. Os valores do limite de legalidade (quantidade mínima de fonte C_3 permitida pela legislação brasileira) foram plotados em gráfico de dispersão que relaciona esta variável ao $^{\circ}\text{Brix}$ das amostras.

Os produtos *light*, necessariamente, não podem conter açúcar de cana em sua composição. Assim, devem apresentar 100% de fonte C_3 , independentemente do $^{\circ}\text{Brix}$ das amostras.

5.2.8. Determinação da legalidade em néctares de pêssego comerciais

Para determinar a legalidade em néctares de pêssego comerciais foi calculada uma faixa de quantificação da fonte C_3 para essas bebidas. Esta faixa foi obtida utilizando um valor isotópico como padrão para δa , dois valores isotópicos como padrões para δb e um valor isotópico como padrão para δp .

Em δa , foi utilizado o valor isotópico dos sólidos insolúveis. Em δb , foi empregado o valor isotópico mais leve e o mais pesado dos açúcares de cana. Em δp , foi utilizado o valor isotópico da bebida comercial ou do seu respectivo açúcar purificado.

O valor isotópico dos sólidos insolúveis (δa) foi agrupado com o valor isotópico mais leve e o mais pesado de δb , juntamente com o valor isotópico de δp , na equação da diluição isotópica (equação 4 ou 5) para obter a quantificação máxima e mínima da fonte C_3 . Dessa forma, foi estabelecida uma faixa de quantificação da fonte C_3 para cada bebida comercial.

Esses valores foram plotados em gráfico de dispersão relacionando os valores da faixa de quantificação de fonte C_3 com o $^{\circ}\text{Brix}$ dos néctares comerciais. Quando toda faixa de quantificação ficou acima do limite de legalidade, a bebida foi considerada legal.

Caso toda a faixa tenha ficado abaixo deste limite, então foi considerada adulterada conforme a legislação brasileira. Quando os valores da faixa de quantificação se sobrepujaram aos valores do limite de legalidade, esta bebida foi classificada como incerta segundo a sua legalidade.

Da mesma forma, para determinar a legalidade dos néctares de pêssego *light* foi calculada uma faixa de quantificação da fonte C_3 para esses produtos. Para isso, os valores isotópicos dos sólidos insolúveis (δa) e da bebida comercial ou do seu respectivo açúcar purificado (δp), mensurados através do espectrômetro de massa, foram somados e subtraídos de 0,2‰ (relativo ao erro do equipamento). Os resultados obtidos foram agrupados na equação da diluição isotópica (equação 4 ou 5), obtendo-se a quantificação máxima e mínima da fonte C_3 . Nesses cálculos, o valor isotópico de δb , referente ao açúcar de cana, foi considerado igual à zero, uma vez que os néctares *light* não podem conter esse ingrediente em suas formulações. Assim, foi determinada uma faixa de quantificação da fonte C_3 para cada bebida *light*.

Sabendo-se que os produtos *light* devem apresentar 100% de fonte C_3 , quando toda a faixa de quantificação da bebida ficou acima desse valor, então esta foi considerada legal. Caso contrário, então foi considerada fraudada.

5.2.9. Análises energéticas em néctares de pêssego comerciais

A energia calórica das bebidas comerciais foi mensurada de forma direta por bomba calorimétrica e indireta por cálculo centesimal (%), em triplicata.

Na análise em bomba calorimétrica, as amostras foram liofilizadas e uma massa aproximada de 1g foi introduzida no aparelho para determinação do seu poder calorífico (1261 *Automatic Isoperibol Bomb Calorimeter*).

A composição centesimal incluiu a determinação do teor de umidade, proteínas, lípidos totais, cinzas e carboidratos (BRASIL, 2005).

- **Umidade:** o teor de umidade foi determinado pelo método de secagem em estufa através da perda de peso da amostra aquecida a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, até peso constante.
- **Proteínas:** Os valores para proteína foram calculados a partir dos teores de nitrogênio total, usando fator de conversão de 6,25. O nitrogênio total foi determinado pelo método Kjeldahl.

- **Lipídeos totais:** os lipídeos totais foram determinados pelo método de extração Soxhlet.
- **Cinzas:** o teor de cinzas foi determinado por incineração em mufla a 550°C.
- **Carboidratos:** o teor de carboidratos foi calculado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de umidade, proteínas, lipídeos totais e cinzas.

Em seguida, calcularam-se os valores energéticos dos produtos utilizando os fatores de conversão para carboidratos, proteínas e lipídeos, já citados anteriormente.

Conforme normas da legislação brasileira (BRASIL, 2003b), o valor energético deve ser expresso em kcal e kJ nos rótulos dos produtos. Assim, os valores energéticos obtidos em kcal foram convertidos para kJ (1kcal equivale a 4,186kJ).

Como os valores energéticos e de nutrientes são expressos em 200mL nos rótulos dos produtos comerciais, os resultados obtidos em 100g foram transformados com base no °Brix e na densidade de cada bebida. Dessa forma, foi possível fazer a comparação entre os valores obtidos através das análises laboratoriais e os apresentados nos rótulos.

Os néctares de pêssego, cujos valores energéticos e de nutrientes não estiveram dentro do intervalo de tolerância de $\pm 20\%$, estabelecido por Brasil (2003b), foram considerados fora dos padrões de qualidade.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Matérias-primas

6.1.1. Análises físico-químicas das polpas concentradas de pêssego

A legislação brasileira é omissa quanto à fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpas de pêssego. Assim, não foi possível comparar os resultados obtidos nas análises físico-químicas com valores padronizados por lei. No entanto, os resultados de °Brix, pH e acidez titulável estiveram de acordo com a ficha de especificação para esta matéria-prima, fornecida pela Empresa Beba Brasil (2008)*.

Conforme mostra a Tabela 8, o valor médio da relação entre os açúcares totais (ART) e os sólidos solúveis (°Brix) das polpas concentradas de pêssego foi de $0,65 \pm 0,01$, o qual foi utilizado posteriormente como fator de correção na equação 5.

* Empresa Beba Brasil. Fazenda Guacho, s/n – Santa Cruz do Rio Pardo, SP. Ficha de especificação de matéria-prima. Documento de divulgação restrita, 2008.

Estudos realizados na Itália, por Versari et al. (2002), mostraram que tal relação em sucos de pêssego, obtidos de diferentes cultivares, pode variar entre os valores máximo e mínimo de 0,95 e 0,74 para a cultivar Redhaven; 0,93 e 0,62 para Suncrest e; 0,88 e 0,55 para Maria Marta. De acordo com Queiroz (2005), tais variações ocorrem em função de diversos fatores intrínsecos da fruta.

Deste modo, o valor médio encontrado no presente estudo esteve dentro dos intervalos informados pela literatura especializada, ainda que as polpas utilizadas neste trabalho tenham sido originadas de outra cultivar (Clingstone).

Tabela 8. Análises físico-químicas das polpas concentradas de pêssego.

Amostra	°Brix	pH	Acidez Titulável (%)	Ratio	ART (%)	ART/°Brix
1	32,0	3,75	1,35	23,70	20,42	0,64
2	32,0	3,95	1,21	24,45	20,71	0,65
3	33,0	4,10	1,17	28,21	21,35	0,65
Média	32,3	3,93	1,24	25,45	20,83	0,65
Desvio Padrão	0,58	0,18	0,09	2,42	0,48	0,01

6.1.2. Análise isotópica das matérias-primas

Nas amostras de polpas concentradas de pêssego, o valor médio do enriquecimento isotópico relativo foi de $-26,91 \pm 0,54\text{‰}$. Nos açúcares purificados extraídos dessas polpas, o valor isotópico médio foi de $-26,60 \pm 0,61\text{‰}$, enquanto que nos seus sólidos insolúveis foi de $-28,00 \pm 0,76\text{‰}$ (Tabela 9). Portanto, todos os valores de $\delta^{13}\text{C}$ ficaram compreendidos dentro do esperado para uma fonte C_3 (valor médio de -28‰), indicando que não houve adição de açúcar de cana às polpas concentradas.

A polpa é constituída, fundamentalmente, por açúcares derivados da fruta e por sólidos insolúveis. Esses açúcares apresentam maior concentração de carbono-13 (fração mais pesada) em relação aos sólidos insolúveis (fração mais leve) devido ao fracionamento causado pelo metabolismo da planta (C_3). Dessa forma, era esperado que a polpa de pêssego apresentasse valor isotópico intermediário entre essas duas frações, fato este confirmado através das análises isotópicas (Tabela 9).

Tabela 9. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) das polpas concentradas de pêsego, dos seus açúcares purificados e dos seus sólidos insolúveis.

Amostra	Polpas Concentradas	D.M.	Açúcares Purificados	D.M.	Sólidos Insolúveis	D.M.
1	-26,95	0,10	-26,56	0,07	-27,74	0,08
2	-26,35	0,01	-26,01	0,07	-27,41	0,05
3	-27,43	0,06	-27,22	0,01	-28,86	0,10
Média	-26,91		-26,60		-28,00	
Desvio Padrão	0,54		0,61		0,76	

A Tabela 10 mostra os valores do enriquecimento isotópico de alguns tipos de açúcares de cana que podem ser utilizados na produção de néctares de pêsego, os quais apresentaram valor isotópico médio de $-12,83 \pm 0,18\text{‰}$, típico de uma fonte C_4 (valor médio de $-12,5\text{‰}$), conforme mencionado por diversos autores (BOUTTON, 1996; PUPIN et al., 1998; ROSSI et al., 1999; SILVA et al., 1999; COPLEN et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; PADOVAN et al., 2003; QUEIROZ, 2005; SLEIMAN, 2006; DUCATTI, 2007).

Tabela 10. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos açúcares de cana.

Amostra	Açúcares	Média	D.M.
4	Cristal	-12,92	0,07
5	Cristal	-12,71	0,04
6	Cristal	-12,89	0,08
7	Cristal Moído	-12,69	0,08
8	Refinado Amorfo	-12,62	0,02
9	Refinado Amorfo	-12,78	0,01
10	Refinado Granulado	-12,98	0,13
11	Líquido	-13,06	0,11
12	Invertido	-13,10	0,11
13	Demerara	-12,56	0,04
14	Glacê	-12,84	0,05
Média		-12,83	
Desvio Padrão		0,18	

Da mesma forma, a Tabela 11 mostra os valores do enriquecimento isotópico relativo dos principais aditivos utilizados na produção de néctares de pêssego. O acessulfame K apresentou valor isotópico característico de uma fonte C_3 , enquanto que o ácido ascórbico, o ácido cítrico, a goma xantana e o aroma de pêssego apresentaram valores isotópicos semelhantes ao mensurado para açúcar de cana (fonte C_4). A sucralose apresentou valor isotópico intermediário entre essas duas fontes.

Trabalhos realizados por Queiroz (2005) e Figueira (2008) mostraram valores do enriquecimento isotópico da goma xantana muito próximos ao mensurado para uma fonte C_3 (-26,40 e -26,07‰, respectivamente), diferentemente do valor encontrado para o presente estudo (-12,46‰ – Tabela 11). A goma xantana é um polissacarídeo obtido naturalmente pela fermentação de açúcar pela bactéria *Xanthomonas campestris*, que sintetiza a goma para evitar sua desidratação. A maior parte da literatura referente à produção de goma xantana cita o uso de glicose e sacarose como fontes de carbono preferenciais (fonte C_4), entretanto algumas fontes alternativas têm sido sugeridas, como resíduo de beterraba, citrus e soro de leite, visando o aproveitamento de resíduos industriais e diminuição nos custos de

produção (NITSCHKE et al., 2001). Isso pode gerar a produção de uma goma com valor isotópico de uma fonte C₃.

Tabela 11. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos aditivos utilizados na produção de néctares de pêssego.

Amostra	Aditivos	Média	D.M.
15	Ácido Ascórbico	-11,39	0,02
16	Ácido Cítrico	-13,03	0,05
17	Aroma de Pêssego	-15,27	0,09
18	Goma Xantana	-12,46	0,07
19	Acessulfame K	-28,31	0,09
20	Sucralose	-18,49	0,07

6.2. Néctares de pêssego produzidos em laboratório

6.2.1. Balanço de massa para produção de néctares de pêssego

A partir de polpa de pêssego, açúcar de cana e água foi feito o balanço de massa para produzir néctares de pêssego com concentração final de sólidos solúveis em 11,0°Brix (valor mínimo permitido por lei). Estes produtos foram calculados com 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90% de polpa a 10,5°Brix (m/m) (Tabela 12).

Tabela 12. Balanço de massa para produção de néctares de pêsego com 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90% de polpa a 10,5°Brix (m/m).

Amostra	Polpa (%)	Polpa (°Brix)	Polpa (g)	Açúcar (°Brix)	Açúcar (g)	Água (°Brix)	Água (g)	Néctar (°Brix)	Néctar (g)
21	0	10,5	0	100	27,50	0	222,50	11	250
22	5	10,5	12,5	100	26,19	0	211,31	11	250
23	10	10,5	25	100	24,88	0	200,12	11	250
24	15	10,5	37,5	100	23,56	0	188,94	11	250
25	20	10,5	50	100	22,25	0	177,75	11	250
26	25	10,5	62,5	100	20,94	0	166,56	11	250
27	30	10,5	75	100	19,63	0	155,37	11	250
28	35	10,5	87,5	100	18,31	0	144,19	11	250
29	40	10,5	100	100	17,00	0	133,00	11	250
30	45	10,5	112,5	100	15,69	0	121,81	11	250
31	50	10,5	125	100	14,38	0	110,62	11	250
32	55	10,5	137,5	100	13,06	0	99,44	11	250
33	60	10,5	150	100	11,75	0	88,25	11	250
34	70	10,5	175	100	9,13	0	65,87	11	250
35	80	10,5	200	100	6,50	0	43,50	11	250
36	90	10,5	225	100	3,88	0	21,12	11	250

6.2.2. Quantificação teórica de fonte C₃

Com base nos dados da Tabela 12, calculou-se a quantidade teórica de fonte C₃ (% de sólidos solúveis da polpa) nos néctares de pêsego (Tabela 13), através da equação 6 (°Brix).

As porcentagens calculadas de fonte C₃ não corresponderam às de polpa adicionada em função desta apresentar concentração de sólidos solúveis em 10,5°Brix, enquanto que o produto final apresentou 11°Brix, o que ocasionou diferença entre essas porcentagens.

Esses valores teóricos, posteriormente, foram comparados com os valores calculados de forma prática, verificando a acuidade da mensuração de fonte C₃.

Tabela 13. Porcentagem de sólidos solúveis provenientes de fonte C₃, calculada de forma teórica.

Amostra	Polpa (%)	Massa de Sólidos Solúveis da Polpa (g)	Massa de Sólidos Solúveis do Açúcar (g)	Massa de Sólidos Solúveis Totais (g)	Fonte C ₃ (%)
21	0	0,00	27,50	27,50	0,00
22	5	1,31	26,19	27,50	4,76
23	10	2,63	24,88	27,50	9,56
24	15	3,94	23,56	27,50	14,33
25	20	5,25	22,25	27,50	19,09
26	25	6,56	20,94	27,50	23,85
27	30	7,88	19,63	27,50	28,65
28	35	9,19	18,31	27,50	33,42
29	40	10,50	17,00	27,50	38,18
30	45	11,81	15,69	27,50	42,95
31	50	13,13	14,38	27,50	47,75
32	55	14,44	13,06	27,50	52,51
33	60	15,75	11,75	27,50	57,27
34	70	18,38	9,13	27,50	66,84
35	80	21,00	6,50	27,50	76,36
36	90	23,63	3,88	27,50	85,93

OBS: 40% de fonte C₃ correspondem a 42% de polpa a 10,5°Brix (m/m).

6.2.3. Análises físico-químicas dos néctares de pêssego

Foram produzidos néctares de pêssego, conforme a Tabela 12. Para isso, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: polpa de pêssego a 10,5°Brix (amostra 1), açúcar cristal (amostra 4) e água destilada.

Após preparar os 16 néctares a 11°Brix, todos foram analisados físico-quimicamente para °Brix, pH, acidez titulável e *ratio*.

Os valores de pH variaram entre de 3,70 a 3,85, com exceção da amostra 21 (pH 5,40), por apresentar 0% de polpa. Esses resultados sugerem que a adição de polpa não interferiu de maneira significativa na mensuração deste parâmetro (Tabela 14).

A acidez titulável teve valores crescentes mensurados de 0,00 a 0,42g de ácido cítrico/100g de néctar. Este aumento de acidez foi influenciado pelas adições crescentes de polpa na formulação do néctar. Como o °Brix foi fixado e a acidez apresentou valores crescentes, o *ratio*, necessariamente, apresentou valores decrescentes de 366,67 a 25,95. Na amostra 21, a acidez mensurada em 0,00 não possibilitou o cálculo do *ratio* (Tabela 14).

Tabela 14. Análises físico-químicas dos néctares de pêsego fabricados em laboratório.

Amostra	Polpa (%)¹	°Brix	pH	Acidez Titulável (%)	Ratio
21	0	11,0	5,40	0,00	-
22	5	11,0	3,81	0,03	366,67
23	10	11,0	3,81	0,05	220,00
24	15	11,0	3,70	0,08	137,50
25	20	11,0	3,74	0,11	100,00
26	25	11,0	3,76	0,12	91,67
27	30	11,0	3,78	0,15	73,33
28	35	11,0	3,83	0,17	64,71
29	40	11,0	3,85	0,21	52,38
30	45	11,0	3,85	0,23	47,83
31	50	11,0	3,85	0,26	42,31
32	55	11,0	3,79	0,28	39,29
33	60	11,0	3,78	0,31	35,48
34	70	11,0	3,80	0,34	32,35
35	80	11,0	3,80	0,37	29,73
36	90	10,9	3,84	0,42	25,95

¹% de polpa a 10,5°Brix (m/m) – amostra 1

6.2.4. Análise isotópica dos néctares de pêsego

Os néctares também foram analisados isotopicamente, os quais apresentaram uma variação no enriquecimento isotópico relativo entre -12,92 e -24,92‰. Já o

enriquecimento isotópico dos seus açúcares purificados variou entre $-12,93$ a $-24,10\%$ e dos seus sólidos insolúveis de $-26,91$ a $-27,70\%$ (Tabela 15).

Nas amostras 21 e 22, a adição de até 5% de polpa não foi suficiente para a extração dos sólidos insolúveis (padrão interno – Tabela 15).

Ao considerar somente os valores isotópicos dos néctares foi possível verificar que a adição de polpa a $10,5^\circ\text{Brix}$ (m/m) enriqueceu as amostras em carbono C_3 , tornando-as cada vez mais leves à medida que se aumentou a percentagem de polpa. O mesmo fato ocorreu nos açúcares purificados (Tabela 15).

Também foi possível notar que, com exceção das amostras 21 e 22, os néctares apresentaram valores isotópicos mais leves (menos carbono-13) em relação aos seus respectivos açúcares purificados (Tabela 15), assim como ocorreu nas polpas concentradas de pêssego (Tabela 9). Isso ocorreu em função do processo de purificação dos açúcares remover os sólidos insolúveis que apresentam valores isotópicos mais leves.

Tabela 15. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos néctares produzidos em laboratório, dos seus açúcares purificados e dos seus sólidos insolúveis.

Amostra	Polpa (%) ¹	Néctares	D.M.	Açúcares Purificados	D.M.	Sólidos Insolúveis	D.M.
21	0	-12,92	0,07	-12,93	0,09	-	-
22	5	-13,94	0,03	-14,15	0,18	-	-
23	10	-14,65	0,01	-14,51	0,01	-27,06	0,11
24	15	-15,23	0,09	-15,11	0,17	-26,91	0,20
25	20	-15,87	0,00	-15,50	0,08	-27,35	0,08
26	25	-16,37	0,10	-16,33	0,01	-27,41	0,13
27	30	-17,09	0,01	-16,56	0,03	-27,52	0,09
28	35	-17,68	0,16	-16,91	0,01	-27,32	0,19
29	40	-18,45	0,01	-17,49	0,03	-27,29	0,00
30	45	-19,09	0,05	-18,15	0,07	-27,56	0,03
31	50	-19,69	0,01	-18,67	0,03	-27,33	0,11
32	55	-20,36	0,07	-19,32	0,13	-27,58	0,00
33	60	-21,19	0,19	-19,79	0,04	-27,68	0,06
34	70	-22,22	0,07	-21,21	0,06	-27,70	0,06
35	80	-23,72	0,02	-22,29	0,02	-27,55	0,06
36	90	-24,92	0,15	-24,10	0,03	-27,49	0,16

¹% de polpa a 10,5°Brix (m/m) – amostra 1

6.2.5. Quantificação prática de fonte C_3 e identificação do melhor parâmetro para δp

Conhecendo-se o enriquecimento isotópico relativo dos néctares, dos seus açúcares purificados, dos seus sólidos insolúveis e do açúcar de cana empregado na produção das bebidas, foi possível determinar a participação da polpa (fonte C_3) nos néctares, usando a equação da diluição isotópica simples (equação 4).

Para isso, os valores isotópicos dos sólidos insolúveis foram substituídos em δa (Tabela 15), do açúcar cristal (amostra 4 – Tabela 10) em δb e dos néctares ou dos seus respectivos açúcares purificados em δp (Tabela 15). Deste modo, calculou-se a quantidade prática de fonte C_3 .

Esses valores, mensurados através do espectrômetro de massas, foram comparados com os valores teóricos (balanço de sólidos solúveis – Tabela 13), identificando o parâmetro mais adequado em δp para mensuração de fonte C₃ (Tabela 16).

Tabela 16. Comparação entre os valores teóricos (balanço de sólidos solúveis) e os valores práticos (mensurados no espectrômetro de massa) de fonte C₃ e estimativa de erro entre os parâmetros para δp .

Amostra	Polpa (%) ¹	C ₃ Teórico (%)	C ₃ Prático (%) Néctares	Erro (%) ²	C ₃ Prático (%) Açúcares Purificados	Erro (%) ²
21	0	0,00	-	-	-	-
22	5	4,76	-	-	-	-
23	10	9,56	12,23	27,93	10,35	8,26
24	15	14,33	16,51	15,21	15,65	9,21
25	20	19,09	20,44	7,07	17,88	6,34
26	25	23,85	23,81	0,17	23,53	1,34
27	30	28,65	28,56	0,31	24,93	12,98
28	35	33,42	33,06	1,08	27,71	17,09
29	40	38,18	38,48	0,79	31,80	16,71
30	45	42,95	42,14	1,89	35,72	16,83
31	50	47,75	46,98	1,61	39,90	16,44
32	55	52,51	50,95	2,97	43,66	16,85
33	60	57,27	56,03	2,17	46,54	18,74
34	70	66,84	62,92	5,86	56,09	16,08
35	80	76,36	73,82	3,33	64,05	16,12
36	90	85,93	82,36	4,15	76,73	10,71
Média dos Erros				5,32	13,12	
Somatória dos Erros				74,54	183,70	

¹ % de polpa a 10,5°Brix (m/m) – amostra 1

² Erro Re lativo = $\frac{|\%C_3 \text{ teórica} - \%C_3 \text{ prática}|}{|\%C_3 \text{ teórica}|} * 100$

negrito = % prática de fonte C₃ mais próxima da % teórica

Uma vez que os valores isotópicos dos néctares de pêsego em δp apresentaram menor média (5,32) e somatória de erros (74,54), estes foram utilizados como padrão para os cálculos de porcentagem de fonte C_3 neste tipo de bebida.

6.2.6. Comparação da mensuração de fonte C_3 em néctares de pêsego produzidos com e sem aditivos

A Tabela 17 mostra os dados utilizados para realizar os cálculos estatísticos, cujos resultados estão representados na Tabela 18. Nesta, foi possível observar que, para néctares de pêsego, o t calculado (0,3132) foi menor que o t crítico (2,31), indicando que não houve diferença estatística entre as bebidas produzidas com e sem aditivos. Este fato já havia sido relatado por Figueira (2008), o qual realizou o mesmo estudo comparativo, porém, com bebidas de maçã.

Por outro lado, os produtos *light* apresentaram o t calculado (3,2851) maior que o t crítico (2,31) e, por isso, as bebidas produzidas com aditivos foram consideradas diferentes estatisticamente das produzidas sem aditivos (Tabela 18). Como a concentração de fonte C_3 nos néctares *light* se aproxima de 100% é provável que os aditivos tenham tido maior interferência neste tipo de bebida, visto que a maioria desses ingredientes apresentou valor isotópico característico de fonte C_4 (Tabela 11). Este fato fica evidente ao comparar as médias da quantificação de fonte C_3 nas bebidas *light* produzidas com e sem aditivos (-97,25 e -98,27%, respectivamente). Os produtos formulados com esses ingredientes apresentaram menor quantidade de fonte C_3 (Tabela 17).

Em função dessa diferença estatística, o valor de 97,25%, relativo aos néctares produzidos com aditivos, foi adotado como limite de legalidade (quantidade mínima de fonte C_3 que um néctar de pêsego *light* deve ter para ser considerado legal, perante a legislação brasileira).

No entanto, outro aspecto importante a ser considerado é que a porcentagem de fonte C_3 nos produtos *light* ficou abaixo do esperado (100% - Tabela 17). Para calcular essa porcentagem foram utilizados os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δa , zero em δb e os valores isotópicos dos néctares em δp , na equação 4 (diluição isotópica simples). Como os valores isotópicos dos sólidos insolúveis foram mais leves em relação aos valores isotópicos dos néctares, fato este já relatado anteriormente nas polpas concentradas de

pêssego (Tabela 9) e nos néctares produzidos em laboratório (Tabela 15), as porcentagens de fonte C₃ calculadas nesses produtos apresentaram valores menores que 100%.

Em função disso, foi criado um fator de correção (1,0283), o qual foi obtido dividindo-se o valor esperado (100%) pelo valor real (97,25%) da quantificação de fonte C₃ nessas bebidas. Este fator foi utilizado posteriormente para calcular a porcentagem de fonte C₃ nos néctares *light* comerciais.

Ajustando-se o valor do limite de legalidade (97,25%) com o fator de correção de 1,0283, obtém-se a porcentagem mínima de fonte C₃ de 100,00%.

Tabela 17. Mensuração de fonte C₃ em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.

Néctares			
Amostra	Aditivos	C₃ Prático (%)	Média
37	COM	38,31	
38	COM	37,58	
39	COM	36,85	37,54
40	COM	37,34	
41	COM	37,64	
<hr/>			
42	SEM	37,35	
43	SEM	37,65	
44	SEM	37,71	37,46
45	SEM	37,09	
46	SEM	37,51	
<hr/>			
Néctares <i>light</i>			
47	COM	96,91	
48	COM	97,35	
49	COM	97,67	97,25
50	COM	97,44	
51	COM	96,91	
<hr/>			
52	SEM	97,94	
53	SEM	97,36	
54	SEM	98,51	98,27
55	SEM	98,65	
56	SEM	98,87	

Tabela 18. Comparação estatística da mensuração de fonte C₃ em néctares de pêssego produzidos com e sem aditivos.

Néctares					
Causa de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Desvio Padrão do Resíduo	<i>t</i>
Tratamento	1	0,0168	0,0168	0,1297	0,3132
Resíduo	8	1,3706	0,1713	0,4139	
Total	9	1,3874			
Néctares <i>light</i>					
Tratamento	1	2,5908	2,5908	1,6096	3,2851*
Resíduo	8	1,9206	0,2421	0,4900	
Total	9	4,5114			

t crítico com 8 graus de liberdade bilateral a 5% = 2,31

* diferença estatística significativa a 5% de probabilidade

6.2.7. Definição da equação mais adequada para a mensuração de fonte C₃

A participação de fonte C₃, em néctares de pêssego, pode ser quantificada utilizando duas equações: a equação 4 (diluição isotópica simples) e a equação 5 (diluição isotópica com fatores de correção).

Como definido anteriormente, para quantificar a participação de fonte C₃ em néctares de pêssego foram adotados os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 15), a média do valor isotópico dos açúcares de cana em δb (-12,83‰ – Tabela 10) e os valores isotópicos dos néctares de pêssego em δp (Tabela 15).

Na equação 5, adotou-se “A = 0,65” (média dos fatores de correção com base na participação dos açúcares do pêssego na composição dos sólidos solúveis das polpas concentradas – Tabela 8) e “B = 1,0” (valor entre a relação do teor de açúcar de cana e o seu °Brix).

De acordo com a Tabela 19, a equação 4 (diluição isotópica simples) obteve os resultados práticos de C₃ mais próximos dos resultados teóricos. Portanto, adotou-se esta equação para calcular a participação de fonte C₃ nas amostras de néctares de pêssego comerciais.

Tabela 19. Comparação dos valores teóricos (balanço de sólidos solúveis) com os valores práticos de fonte C₃ calculados por meio das equações 4 e 5 em néctares de pêssego.

Amostra	Polpa (%) ¹	Equação 4			Equação 5	
		C ₃ Teórico (%)	C ₃ Prático (%)	Erro (%) ²	C ₃ Prático (%) (A = 0,65)	Erro (%) ²
21	0	0,00	-	-	-	-
22	5	4,76	-	-	-	-
23	10	9,56	12,79	33,79	18,41	92,57
24	15	14,33	17,05	18,98	24,02	67,62
25	20	19,09	20,94	9,69	28,95	51,65
26	25	23,85	24,28	1,80	33,03	38,49
27	30	28,65	29,00	1,22	38,59	34,69
28	35	33,42	33,47	0,15	43,63	30,55
29	40	38,18	38,87	1,81	49,45	29,52
30	45	42,95	42,50	1,05	53,21	23,89
31	50	47,75	47,31	0,92	58,01	21,49
32	55	52,51	51,05	2,78	61,61	17,33
33	60	57,27	56,30	1,69	66,46	16,05
34	70	66,84	63,15	5,52	72,50	8,47
35	80	76,36	73,98	3,12	81,39	6,59
36	90	85,93	82,47	4,03	87,86	2,25
Média dos Erros				6,18		31,51
Somatória dos Erros				86,55		441,16

¹ % de polpa a 10,5°Brix (m/m) – amostra 1

² Erro Relativo = $\frac{|\%C_3 \text{ teórica} - \%C_3 \text{ prática}|}{|\%C_3 \text{ teórica}|} * 100$

negrito = % prática de fonte C₃ mais próxima da % teórica

6.3. Néctares de pêssego comerciais

6.3.1. Análises físico-químicas dos néctares de pêssego

A legislação brasileira (BRASIL, 2003a) estabelece que os néctares de pêssego devem apresentar, no mínimo, 11°Brix e 0,15g de ácido cítrico/100g de néctar.

Observando-se os resultados da Tabela 20, foi possível notar que todos os néctares estão em conformidade com a lei sob esses dois aspectos. Dessa forma, a concentração de sólidos solúveis variou entre 11,6 e 13,4°Brix. Já a acidez titulável teve valores entre 0,19 e 0,34g de ácido cítrico/100g de néctar.

O *ratio* apresentou valores entre 36,18 e 63,68 (Tabela 20). A relação entre os sólidos solúveis (°Brix) e a acidez titulável 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; CHITARRA, 1990), mas a legislação brasileira menciona apenas o teor mínimo destes dois parâmetros.

O pH dos néctares apresentou variação entre 3,41 e 3,81 (Tabela 20).

Apesar da amostra 59 apresentar valores de °Brix (12,1°Brix) e acidez titulável (0,19g de ácido cítrico/100g de néctar) dentro da legalidade foi possível perceber que esta amostra apresenta valores de acidez, pH e *ratio* bem diferentes das demais amostras de néctares.

Os padrões de identidade e qualidade para bebidas de baixa caloria não mencionam a concentração mínima de sólidos solúveis que este tipo de bebida deve conter. Dessa forma, não foi possível avaliar os néctares *light* como sendo legais ou ilegais perante a lei, sob este aspecto. No entanto, essas amostras apresentaram valores entre 3,0 e 5,3°Brix (Tabela 20).

A acidez titulável esteve dentro dos padrões para néctares de pêssego, variando entre 0,25 e 0,36g de ácido cítrico/100g de néctar (Tabela 20).

O *ratio* dos néctares *light* variou entre 10,29 e 19,63, enquanto que o pH entre 3,47 e 3,89 (Tabela 20).

Tabela 20. Análises físico-químicas dos néctares de pêsego comerciais.

Amostra	°Brix	pH	Acidez Titulável (%)	Ratio
Néctares				
57	11,6	3,72	0,30	38,67
58	11,8	3,80	0,29	40,69
59	12,1	3,41	0,19	63,68
60	12,6	3,57	0,30	42,00
61	12,8	3,70	0,31	41,29
62	13,2	3,81	0,32	41,25
63	12,6	3,69	0,29	43,45
64	13,4	3,62	0,29	46,21
65	12,3	3,66	0,34	36,18
66	13,2	3,70	0,29	45,52
67	12,2	3,80	0,24	50,83
Néctares light				
68	3,5	3,47	0,34	10,29
69	3,0	3,60	0,27	11,11
70	5,3	3,89	0,27	19,63
71	4,4	3,76	0,25	17,60
72	5,0	3,84	0,31	16,13
73	4,3	3,55	0,36	11,94
74	4,4	3,74	0,29	15,17

6.3.2. Concepção do limite de legalidade para néctares de pêsego

Para determinar a legalidade dos produtos comerciais foi necessária a criação do limite de legalidade, o qual fornece a concentração mínima de fonte C₃ que um néctar de pêsego deve ter para ser considerado legal, perante a legislação brasileira.

Dessa forma, foi feito o balanço de massa (teórico) para obtenção de néctares de pêsego com concentrações finais de sólidos solúveis em 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13,0; 13,5; 14,0; 14,5 e 15,0°Brix e 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m) (quantidade mínima de polpa permitida pela legislação brasileira) (Tabela 21).

Tabela 21. Balanço de massa (teórico) para obtenção de néctares de pêsego com concentrações finais de sólidos em 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13,0; 13,5; 14,0; 14,5 e 15,0°Brix e 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m).

Amostra	Polpa (%)	Polpa (°Brix)	Polpa (g)	Açúcar (°Brix)	Açúcar (g)	Água (°Brix)	Água (g)	Néctar (°Brix)	Néctar (g)
75	40	10,5	100	100	17,00	0	133,00	11,0	250
76	40	10,5	100	100	18,25	0	131,75	11,5	250
77	40	10,5	100	100	19,50	0	130,50	12,0	250
78	40	10,5	100	100	20,75	0	129,25	12,5	250
79	40	10,5	100	100	22,00	0	128,00	13,0	250
80	40	10,5	100	100	23,25	0	126,75	13,5	250
81	40	10,5	100	100	24,50	0	125,50	14,0	250
82	40	10,5	100	100	25,75	0	124,25	14,5	250
83	40	10,5	100	100	27,00	0	123,00	15,0	250

Com base nos dados da Tabela 21, calculou-se a percentagem mínima de sólidos solúveis provenientes de fonte C₃ em néctares de pêsego com 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m) (Tabela 22), através da equação 6 (°Brix).

Tabela 22. Porcentagem mínima de sólidos solúveis provenientes de fonte C₃ em néctares de pêsego com 40% de polpa a 10,5°Brix (m/m).

Amostra	Néctar (°Brix)	Massa de Sólidos Solúveis da Polpa (g)	Massa de Sólidos Solúveis do Açúcar (g)	Massa de Sólidos Solúveis Totais (g)	Fonte C ₃ (%) Limite de Legalidade
75	11,0	10,5	17,00	27,50	38,18
76	11,5	10,5	18,25	28,75	36,52
77	12,0	10,5	19,50	30,00	35,00
78	12,5	10,5	20,75	31,25	33,60
79	13,0	10,5	22,00	32,50	32,31
80	13,5	10,5	23,25	33,75	31,11
81	14,0	10,5	24,50	35,00	30,00
82	14,5	10,5	25,75	36,25	28,97
83	15,0	10,5	27,00	37,50	28,00

Na Tabela 22 estão representados os valores do limite de legalidade para néctares de pêsego. Os produtos que apresentaram valores da faixa de quantificação de fonte C₃ acima do limite de legalidade foram considerados legais. Caso estes valores tenham ficado abaixo deste limite, estas bebidas foram consideradas adulteradas, conforme a lei.

No caso dos produtos *light*, quando a faixa quantificação de fonte C₃ ficou abaixo de 100,00% (valor estabelecido anteriormente através do fator de correção de 1,0283), estes foram considerados fraudados.

6.3.3. Análise isotópica e determinação da legalidade em néctares de pêsego

Os valores do enriquecimento isotópico relativo dos néctares variaram entre -14,57 e -19,25‰ e dos seus sólidos insolúveis entre -27,05 e -28,44‰. O néctar 59 apresentou sinal isotópico mais pesado (-14,57‰) quando comparado com as demais amostras (Tabela 23).

Da mesma forma, os néctares *light* apresentaram valores entre -22,48 e -26,95‰. Seus sólidos insolúveis tiveram valores entre -26,83 e -28,64‰ (Tabela 23).

A legalidade em néctares de pêssego foi determinada calculando-se as porcentagens máxima e mínima de fonte C_3 nessas bebidas, através da equação 4 (diluição isotópica simples), conforme determinado anteriormente. Para isso, utilizaram-se os valores isotópicos dos sólidos insolúveis em δa (Tabela 23), os valores isotópicos mais leve (-13,10‰ – amostra 12) e o mais pesado (-12,56‰ – amostra 13) dos açúcares de cana (Tabela 10) em δb e os valores isotópicos dos néctares comerciais em δp (Tabela 23).

Da mesma forma, a legalidade em néctares de pêssego *light* foi determinada calculando-se as porcentagens máxima e mínima de fonte C_3 nesses produtos. Para isso, os valores isotópicos dos sólidos insolúveis (δa) e da bebida comercial (δp), mensurados através do espectrômetro de massas (Tabela 23), foram somados e subtraídos de 0,2‰ (relativo ao erro do equipamento) e agrupados na equação 4 (diluição isotópica simples). As porcentagens máxima e mínima calculadas para cada bebida comercial foram ajustadas com o fator de correção de 1,0283.

Tabela 23. Enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}\text{C}$) dos néctares de pêsego comerciais e dos seus sólidos insolúveis, bem como as quantificações máxima e mínima de fonte C_3 nesses produtos.

Amostra	Néctares	D.M.	Sólidos Insolúveis	D.M.	C_3 (% Máxima)	C_3 (% Mínima)
Néctares						
57	-17,40	0,08	-28,21	0,02	30,93	28,46
58	-19,25	0,14	-28,21	0,08	42,75	40,70
59	-14,57	0,17	-28,41	0,03	12,68	9,60
60	-17,97	0,19	-27,62	0,09	35,92	33,54
61	-17,36	0,12	-28,44	0,05	30,23	27,77
62	-18,29	0,02	-28,11	0,02	36,85	34,58
63	-17,18	0,13	-27,05	0,10	31,88	29,25
64	-16,62	0,19	-27,59	0,02	27,01	24,29
65	-17,46	0,01	-28,15	0,12	31,43	28,97
66	-16,69	0,04	-27,48	0,08	27,68	24,97
67	-16,50	0,17	-27,88	0,03	25,72	23,00
Néctares <i>light</i>						
68	-25,25	0,06	-26,83	0,03	96,82	96,73
69	-23,86	0,04	-28,64	0,01	85,79	85,55
70	-26,95	0,02	-28,22	0,05	98,23	98,17
71	-24,92	0,07	-28,56	0,14	89,82	89,63
72	-25,97	0,11	-27,60	0,20	96,80	96,71
73	-25,87	0,01	-27,31	0,03	97,45	97,37
74	-22,48	0,15	-27,83	0,18	83,20	82,92

Apesar dos néctares de pêsego estarem em conformidade com a lei considerando-se somente as análises físico-químicas dos mesmos, ao analisá-los isotopicamente, os resultados obtidos foram bem diferentes.

A legislação brasileira (BRASIL, 2003a) determina que os néctares de pêsego devem conter, no mínimo, 40% de polpa (m/m) e 11°Brix. Ao relacionar as quantidades de fonte C_3 ao °Brix dessas bebidas (Figura 6) foi possível notar que a maioria das

amostras apresenta não-conformidade com a lei, apesar de estarem próximas do limite de legalidade. Por isso, essa não-conformidade pode ser consequência de erros durante o processo de fabricação dos produtos, desconhecimento dos padrões de identidade e qualidade específicos para néctares de pêsego ou mesmo adulteração intencional.

Anteriormente, foi possível notar que a amostra 59 apresentou diferença nos valores obtidos nas análises físico-químicas e isotópica em relação aos demais produtos. Observando-se a Figura 6, foi possível confirmar que tal amostra foi a que apresentou maior adição de açúcar de cana em sua composição.

Portanto, somente as amostras 58, 60 e 62 estão de acordo com as normas da legislação brasileira.

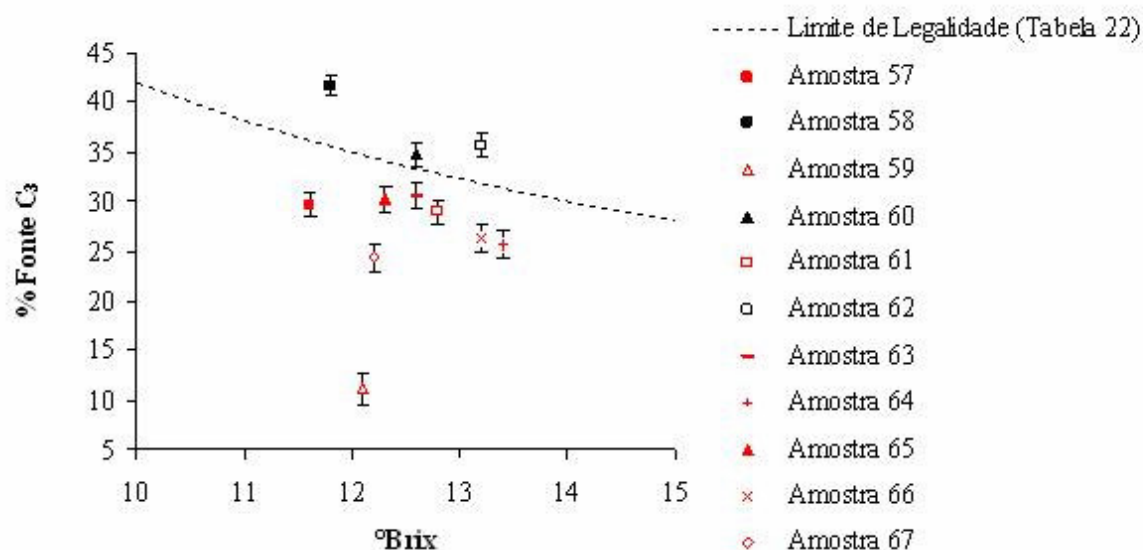


Figura 6. Relação entre a quantidade de fonte C₃ e o °Brix para classificar a legalidade dos néctares de pêsego.

A legislação brasileira (BRASIL, 1999) determina que as bebidas *light* devem ter o conteúdo de açúcares adicionados normalmente na bebida convencional, inteiramente substituído por edulcorantes hipocalóricos e não-calóricos, naturais ou artificiais.

Através da Figura 7 foi possível notar que todos os néctares de pêsego *light* estavam adulterados de acordo com a lei, pois apresentaram faixa de quantificação da fonte C₃ abaixo do limite de legalidade.

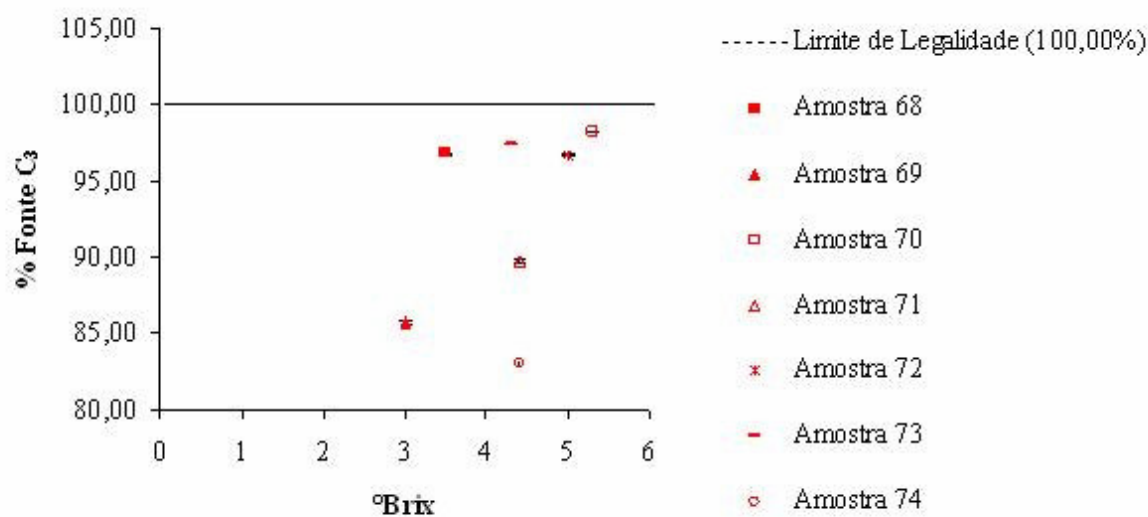


Figura 7. Quantidade de fonte C₃ para classificar a legalidade dos néctares de pêsego *light*.

6.3.4. Análises energéticas dos néctares de pêsego

A composição centesimal dos néctares de pêsego está representada na Tabela 24.

Tabela 24. Composição centesimal de néctares de pêsego.

Amostra	Carboidratos (%)	Proteínas (%)	Lipídeos (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
Néctares					
57	11,17	0,28	0,03	0,18	88,34
58	10,84	0,47	0,16	0,84	87,69
59	11,12	0,19	0,08	0,08	88,53
60	11,69	0,46	0,11	0,81	86,93
61	12,03	0,35	0,10	0,49	87,04
62	12,86	0,40	0,02	0,19	86,53
63	11,34	0,41	0,07	0,24	87,94
64	13,21	0,33	0,04	0,20	86,20
65	11,67	0,44	0,08	0,22	87,59
66	12,78	0,30	0,05	0,24	86,63
67	11,68	0,30	0,03	0,14	87,85
Néctares <i>light</i>					
68	2,65	0,39	0,06	0,78	96,12
69	2,24	0,33	0,08	0,15	97,20
70	3,77	0,58	0,12	0,86	94,67
71	3,88	0,37	0,14	0,22	95,40
72	4,01	0,46	0,05	0,28	95,20
73	3,54	0,46	0,07	0,82	95,11
74	3,36	0,49	0,03	0,22	95,90

Os resultados de carboidratos, proteínas e lipídeos da Tabela 24 foram transformados para g/200mL de néctar de pêsego, com base no °Brix e na densidade de cada bebida, para serem comparados com os valores informados pelos rótulos dos produtos (Tabela 25). Os valores calculados foram expressos de acordo com Brasil (2003b), quanto às cifras, casas decimais e quantidades “não significativas” de nutrientes.

Conforme mostra Tabela 25 todos os valores de lipídeos foram menores que 0,5g/200mL de néctar e, por isso, foram expressos como “0” nos rótulos, conforme estabelecido por Brasil (2003b).

Por outro lado, os produtos com valor de proteínas acima de 0,5g/200mL deveriam ter sido declarados nos rótulos (BRASIL, 2003b), o que não ocorreu. Sob este aspecto, somente as amostras 59 e 64 apresentaram rotulagens expressas de maneira correta (Tabela 25).

Em relação aos valores de carboidratos, as amostras 67, 68, 69 e 70 não obedeceram ao limite de tolerância de $\pm 20\%$ estabelecido por lei (BRASIL, 2003b), sendo, portanto, considerados fora dos padrões de qualidade. Nas amostras 68, 69, 73 e 74 (néctares *light*), a expressão de valores foi feita de maneira incorreta, a qual deveria ter sido feita com uma cifra decimal (BRASIL, 2003b) (Tabela 25).

Tabela 25. Comparação entre os valores de carboidratos, proteínas e lipídeos fornecidos nos rótulos dos néctares de pêsego e os obtidos na análise centesimal.

Valores de nutrientes referentes a 200mL de néctar de pêsego								
Amostra	Carboidratos			Proteínas		Lipídeos		
	Rótulo	+20%	-20%	Centesimal	Rótulo	Centesimal	Rótulo	
Néctares								
57	22	23	18	23	0	0,6	0	0
58	22	23	18	23	0	1,0	0	0
59	26	31	21	23	0	0	0	0
60	26	31	21	25	0	1,0	0	0
61	24	29	19	25	0	0,7	0	0
62	26	31	21	27	0	0,8	0	0
63	24	29	19	24	0	0,9	0	0
64	26	31	21	28	0,6	0,7	0	0
65	25	30	20	25	0	0,9	0	0
66	30	36	24	27	0	0,6	0	0
67	22	23	18	25	0	0,6	0	0
Néctares <i>light</i>								
68	5	7,0	6,0	5,4	0	0,8	0	0
69	5	7,0	6,0	4,5	0	0,7	0	0
70	12	14	10	7,7	0	1,2	0	0
71	6,9	8,3	5,5	7,9	0	0,8	0	0
72	7,6	9,1	6,1	7,9	0	0,9	0	0
73	7	8,4	5,6	7,2	0	0,9	0	0
74	8	9,6	6,4	6,8	0	1,0	0	0

Com base nos resultados de carboidratos, proteínas e lipídeos da Tabela 25 e utilizando seus respectivos coeficientes de 4; 4 e 9kcal/g, foi possível calcular o valor energético dos néctares de pêsego (Tabela 26). Tais valores também foram expressos conforme determinado por Brasil (2003b), ou seja, valores maiores ou iguais a 10 e menores

que 100 foram declarados em números inteiros com duas cifras decimais para serem comparados com os rótulos dos produtos.

Ao comparar os valores energéticos declarados nos rótulos dos néctares com os obtidos através do cálculo centesimal e da bomba calorimétrica, levando em consideração o intervalo de tolerância de $\pm 20\%$, foi possível constatar que a maioria das amostras está de acordo com as normas da legislação brasileira (BRASIL, 2003b), sob esta óptica. As exceções ficaram por conta das amostras 59, 68 e 70 (Tabela 26), no entanto, tais resultados não foram expressivos.

A amostra 60 apresentou seu valor energético expresso somente em kcal, enquanto que a lei determina que tal valor também deva constar em kJ (Tabela 26).

Tabela 26. Comparação entre os valores energéticos fornecidos nos rótulos dos néctares de pêssego, na bomba calorimétrica e os estimados no cálculo centesimal.

Valores energéticos referentes a 200mL de néctar de pêssego										
Amostra	Rótulo		+20%		-20%		Cálculo Centesimal		Bomba Calorimétrica	
	kcal	kJ	kcal	kJ	kcal	kJ	kcal	kJ	kcal	kJ
Néctares										
57	92	391	110	469	74	313	96	402	80	335
58	90	378	108	454	72	302	101	423	79	331
59	106	445	127	534	85	356	96	402	84	352
60	100	-	120	-	80	-	104	435	80	335
61	101	424	121	509	81	339	106	444	81	339
62	105	441	126	529	84	353	112	469	85	336
63	90	378	108	454	72	302	100	419	80	335
64	106	445	127	534	85	356	115	481	85	336
65	100	420	120	504	80	336	103	431	81	339
66	114	479	137	575	91	383	111	465	93	389
67	89	372	107	446	71	298	101	423	78	327
Néctares light										
68	20	84	24	101	16	67	26	109	30	126
69	20	85	24	102	16	68	22	92	24	102
70	53	223	64	268	42	178	38	159	37	155
71	35	146	42	175	28	117	37	155	37	155
72	32	134	38	161	26	107	37	155	35	147
73	30	126	36	151	24	101	34	142	36	151
74	32	134	38	161	26	107	32	134	37	155

7. CONCLUSÕES

A metodologia de análise isotópica mostrou-se eficiente para detectar fraudes em néctares de pêsego. Para quantificar a fonte C₃ nesses produtos deve-se utilizar o valor isotópico da bebida como um todo em δp , na equação da diluição isotópica simples (equação 4). O uso de aditivos nas formulações não interferiu nessa quantificação nos néctares convencionais, mas sim nas bebidas *light*.

De maneira geral, os valores energéticos dos néctares de pêsego comerciais, avaliados através da bomba calorimétrica e do cálculo centesimal, foram coincidentes com os informados em seus rótulos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIR. Disponível em: <http://www.abir.org.br/rubrique.php3?id_rubrique=180>. Acesso em: 12 jun. 2008.

ANTOLOVICH, M.; LI, X.; ROBARDS, K. Detection of adulteration in Australian orange juices by stable carbon isotope ratio analysis (SCIRA). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 2623-2626, 2001.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. 18th 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. 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 de setembro de 1990. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L8078.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Coordenação de Inspeção Vegetal. Serviço de Inspeção Vegetal. Decreto n. 2.314, de 4 de setembro de 1997. Padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 5 de setembro de 1997. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=1010>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para a bebida dietética e a de baixa caloria. Instrução Normativa nº 30, de 27 de setembro de 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 de setembro de 1999. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17680>>. Acesso em: 12 de jun. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aprova a Metodologia de Análise da Razão Isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em Produtos e Subprodutos das Plantas do Ciclo Fotossintético C3 e C4. Instrução Normativa nº 04, de 05 de fevereiro de 2001a. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 de fevereiro de 2001. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=3715>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. Portaria nº 44, de 31 de dezembro de 2001b. Retifica a Portaria nº. 39 de 5 de dezembro de 2001, estendendo o credenciamento do Laboratório do Centro de Isótopos Estáveis Ambientais em Ciência da Vida a realizar análises isotópicas da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em bebidas em geral bem como emitir os respectivos certificados de análises. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 de janeiro de 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Coordenação de Inspeção Vegetal. Serviço de Inspeção Vegetal. Instrução Normativa nº 12, de 04 de setembro de 2003a. Padrões de Identidade e Qualidade para Néctar de Pêssego. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de setembro de 2003. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2831>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003b. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 de dezembro 2003. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=9059&word=>>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Oficializa o método analítico para determinação da razão isotópica do carbono em suco, refresco, néctar e bebida de uva. Instrução Normativa nº 39, de 08 de agosto de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18035>>. Acesso em: 12 de jun. 2008.

BROOKS, J. R. et al. Heavy and light beer: a carbon isotope approach to detect C₄ carbon in beers of different origins, styles, and prices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6413-6418, 2002.

CALDERONE, G. et al. Helping to authenticate sparkling drinks with ¹³C/¹²C of CO₂ by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. **Food Research International**, v. 40, p. 324-331, 2007.

CALORIMETRIA: física geral II: protocolos das aulas práticas, 2005/2006. Algarve: Universidade de Algarve. Disponível em: <<http://www.ualg.pt/fct/fisica/PDFdoc/Calorimetria.pdf#search=%22universidade%20de%20algarve%20caloria%22>>. Acesso em: 05 mar. 2008.

CAMPOS, A. D. et al. **Cultivo do pessegueiro**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pessego/CultivodoPessegueiro/ca p01.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

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

CODEX ALIMENTARIUS. **Norma General del Codex para Zumos (Jugos) y Néctares de Frutas**. Codex Stan 247. 21 p. 2005. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/web/more_info.jsp?id_sta=10154>. Acesso em: 12 jun. 2008.

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

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

COTTE, J.F. et al. Study and validity of ^{13}C stable carbon isotopic ratio analysis by mass spectrometry and ^2H site-specific natural isotopic fractionation by nuclear magnetic resonance isotopic measurements to characterize and control the authenticity of honey. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, n. 01, p.125-136, 2007.

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

CRISS, R. E. **Principles of stable isotope distribution**. New York: Oxford University Press, 1999. 254 p.

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

EGITO, A. S. et al. Método eletroforético rápido para detecção da adulteração do leite caprino com leite bovino. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 58, n. 5, p. 932-939, 2006.

ELES só pensam em suco. **Istoé Dinheiro**, São Paulo, dez. 2007. Seção Negócios. Disponível em: <http://www.abir.org.br/paraimpressao.php3?id_article=3306>. Acesso em: 12 jun. 2008.

FAO. **Food energy: methods of analysis and conversion factors**. Rome: Report of a Technical Workshop, 2003. 87 p.

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

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

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9. ed. São Paulo: Editora Atheneu, 1999.

GIGANTE dos refrigerantes avança em sucos. **Valor Econômico**, São Paulo, ago. 2007. Seção Empresas & Tecnologia. Disponível em: <http://www.abir.org.br/paraimpressao.php3?id_article=3090>. Acesso em: 12 jun. 2008.

GIMÉNEZ-MIRALLES, J. E.; SALAZAR, D. M.; SOLANA, I. Regional origin assignment of red wines from Valencia (Spain) by ^2H NMR and ^{13}C stable isotope analysis of fermentative ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 2645-2652, 1999.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 5. ed. Piracicaba: Livraria Nobel S. A., 1973. 430 p.

GONZALEZ, J. et al. Authentication of lemon juices and concentrates by a combined multi-isotope approach using SNIF-NMR and IRMS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.2200-2205, 1998.

GUILLOU, C. et al. Determination of the ^{13}C contents of organic acids and sugars in fruit juices: an inter.-comparison study. **Analytica Chimica Acta**, v. 388, p. 137-143, 1999.

GUILLOU, C. et al. Isotopic analyses of wine and of products derived from grape. **Bulletin O.I.V.**, v. 74, n. 839-840, p.26-36, 2001.

JAMIN, E. et al. Detection of added L-Malic acid in apple juices – Site Specific ^{13}C – IRMS Method. **Fruit Processing**, v.11, cap.10, p. 434-436, 2000.

JAMIN, E.; MARTIN, F.; MARTIN, G. G. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of ethanol derived from fruit juices and maple syrup by isotope ratio mass spectrometry: collaborative study. **Food of AOAC International**, v. 87. p. 621-631, 2004.

JATI, S. R. Qualidade do mel de abelha, no Estado de Roraima, Brasil. **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, v. 2, p. 5-15, 2007.

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

KAROUI, R.; BAERDEMAEKER, J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools. **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p.621-640, 2007.

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.

LÓPEZ, R. Preferência por hábitos saudáveis gera excelentes oportunidades para o mercado. **Engarrafador Moderno**, São Caetano do Sul, p. 8-14, maio 2004.

MEIER-AUGENSTEIN, W. Applied gás chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 842, p. 351-371, 1999.

MURAD, F. Schincariol investe no setor de sucos. 2007. Disponível em: <http://www.abir.org.br/paraimpressao.php3?id_article=3167>. Acesso em: 12 jun. 2008.

NITSCHKE, M.; RODRÍGUEZ, V.; SCHINATTO, L. F. Formulação de meios de cultivo à base de soro de leite para a produção de goma xantana por *X. campestris* C₇L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, jan./abr. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612001000100018&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 12 jun. 2008.

OGRINC, N. et al. The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruti juices, and olive oil. A review. **Anal Bioanal Chem**, v. 376, p. 424-430, 2003.

OLIVEIRA et al. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 285-288, 2002.

PADOVAN, G. J. et al. Detecção de adulteração de amostras de mel comercial pela razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. **Food Chemistry**, v. 82, p. 633-636, 2003.

PARDI, G. Aumentam os investimentos no setor de sucos prontos para beber. **Engarrafador Moderno**, São Caetano do Sul, n. 161, p. 10-17, out. 2007. Disponível em: <http://www.engarrafadormoderno.com.br/arquivo/ed_161.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2008.

PENTEADO, S. R. Cultura do Pessegueiro. In: PENTEADO, S. R. **Fruticultura de Clima Temperado**. Campinas: Fundação Cargill, 1986. cap. 3, p. 55-91.

PISSINATTO, L. et al. Using stable carbon isotopic analyses to access the botanical origin of ethanol in Brazilian brandies. **Food Research International**, v. 32, p. 665-668, 1999.

PROTAS, J. F. da S.; MADAIL, J. C. M. **Sistema de produção de pêssego de mesa na região da Serra Gaúcha**: características econômicas e sociais da produção de pêssego no Rio Grande do Sul. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pessego/PessegodeMesaRegiaoSerraGaucha/refbib.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

PUPIN, A. M. et al. Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (*Citrus sinensis*). **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v. 46, p. 1369-1373, 1998.

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

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. 07, p.344-353, 2006.

ROSSI, N. F. et al. Análise da adulteração de méis por açúcares comerciais utilizando-se a composição isotópica de carbono. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, 199-204, 1999.

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.

SACHS, S.; CAMPOS, D. C. O Pessegueiro. In: MEDEIROS, C. A. B.; RASEIRA, M. do C. B. **A Cultura do Pessegueiro**. Brasília: Embrapa - Serviço de Produção de Informação, 1998. cap. 1, p. 13-19.

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

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

SIMPKINS, W. A. et al. Stable carbon isotope ratio of Australian orange juices. **Food Chemistry**, v. 70, p. 385-390, 2000.

SLEIMAN, M. **Determinação do percentual de malte de cevada em cervejas tipo Pilsen utilizando os isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$)**. 2006. 98f. Tese (Doutorado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006.

STRYER, L. **Bioquímica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1992. cap. 22, p. 427-448.

TAVARES, ex-suco Mais, agora aposta em polpa, 2006. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/OUT/verTexto.php?codTexto=4929>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

VENDA da Del Valle para Coca é aprovada. **Folha de S. Paulo**, São Paulo, fev. 2008. Seção Dinheiro. Disponível em: <http://www.abir.org.br/paraimpressao.php3?id_article=3432>. Acesso em: 12 jun. 2008.

VERSARI, A. et al. Characterisation of peach juices obtained from cultivars Redhaven, Suncrest and Maria Marta grown in Italy. **Food Chemistry**, v. 76, p. 181-185, 2002.

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. cap. 43, p. 944-956.

WEBER, D. et al. Correlations of carbon isotope ratios of wine ingredients for the improved detection of adulterations. **Z Lebensm Unters Forsch A**, v. 205, p.158-164, 1997.

APÊNDICE

Nº da amostra	Descrição
1	Polpa concentrada de pêssego
2	Polpa concentrada de pêssego
3	Polpa concentrada de pêssego
4	Açúcar cristal
5	Açúcar cristal
6	Açúcar cristal
7	Açúcar cristal moído
8	Açúcar refinado amorfo
9	Açúcar refinado amorfo
10	Açúcar refinado granulado
11	Açúcar líquido
12	Açúcar invertido
13	Açúcar demerara
14	Açúcar glacê
15	Ácido ascórbico
16	Ácido cítrico
17	Aroma de pêssego
18	Goma xantana
19	Acessulfame K
20	Sucralose
21	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 0% de polpa
22	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 5% de polpa
23	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 10% de polpa
24	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 15% de polpa
25	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 20% de polpa
26	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 25% de polpa
27	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 30% de polpa
28	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 35% de polpa
29	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 40% de polpa
30	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 45% de polpa
31	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 50% de polpa
32	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 55% de polpa
33	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 60% de polpa
34	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 70% de polpa
35	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 80% de polpa
36	Néctar de pêssego produzido em laboratório com 90% de polpa
37	Néctar de pêssego produzido em laboratório com aditivos
38	Néctar de pêssego produzido em laboratório com aditivos
39	Néctar de pêssego produzido em laboratório com aditivos
40	Néctar de pêssego produzido em laboratório com aditivos
41	Néctar de pêssego produzido em laboratório com aditivos
42	Néctar de pêssego produzido em laboratório sem aditivos

43	Néctar de pêsego produzido em laboratório sem aditivos
44	Néctar de pêsego produzido em laboratório sem aditivos
45	Néctar de pêsego produzido em laboratório sem aditivos
46	Néctar de pêsego produzido em laboratório sem aditivos
47	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório com aditivos
48	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório com aditivos
49	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório com aditivos
50	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório com aditivos
51	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório com aditivos
52	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório sem aditivos
53	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório sem aditivos
54	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório sem aditivos
55	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório sem aditivos
56	Néctar de pêsego <i>light</i> produzido em laboratório sem aditivos
57	Néctar de pêsego comercial
58	Néctar de pêsego comercial
59	Néctar de pêsego comercial
60	Néctar de pêsego comercial
61	Néctar de pêsego comercial
62	Néctar de pêsego comercial
63	Néctar de pêsego comercial
64	Néctar de pêsego comercial
65	Néctar de pêsego comercial
66	Néctar de pêsego comercial
67	Néctar de pêsego comercial
68	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
69	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
70	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
71	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
72	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
73	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
74	Néctar de pêsego comercial <i>light</i>
75	Néctar de pêsego a 11,0 °Brix e 40% de polpa (teórico)
76	Néctar de pêsego a 11,5 °Brix e 40% de polpa (teórico)
77	Néctar de pêsego a 12,0 °Brix e 40% de polpa (teórico)
78	Néctar de pêsego a 12,5 °Brix e 40% de polpa (teórico)
79	Néctar de pêsego a 13,0 °Brix e 40% de polpa (teórico)
80	Néctar de pêsego a 13,5 °Brix e 40% de polpa (teórico)
81	Néctar de pêsego a 14,0 °Brix e 40% de polpa (teórico)
82	Néctar de pêsego a 14,5 °Brix e 40% de polpa (teórico)
83	Néctar de pêsego a 15,0 °Brix e 40% de polpa (teórico)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)