

O PROBLEMA DO DESCORAMENTO DAS BEBIDAS E CONEXOS

CORDÉLIA NÓBREGA DUARTE,

Química do Instituto Adolfo Lutz.

MARIA DE LOURDES BARBOSA,

Técnica de Laboratório do Instituto Adolfo Lutz.

A determinação dos sacarídios em química bromatológica é, geralmente, feita pela redução do licor cupro-alcálico, exceto na dosagem de sacarose em açúcares, ou nos casos em que o desvio polarimétrico pode dar indicações sobre a natureza ou a pureza do produto em estudo.

Tanto na sacarimetria química, como na polarimetria, são requisitos indispensáveis que as soluções sejam límpidas e tão incolores quanto possível; nem sempre se satisfaz esta última exigência sem que se apresentem graves inconvenientes.

Numerosos são os clarificantes citados na literatura, sendo os mais comuns: carvão animal, carvão vegetal, suspensão de hidróxido de alumínio, acetatos neutro e básico de chumbo, nitrato de chumbo, sulfato e nitrato de mercúrio, hipoclorito de cálcio, decrolina, etc., empregados isoladamente ou associados, nos casos mais difíceis.

O carvão vegetal foi empregado nas usinas açucareiras da Europa desde o XV século¹; foi depois esquecido e posteriormente redescoberto.

O mecanismo da adsorção pela qual agem o carvão, a alumina e muitos outros descorantes² não está perfeitamente conhecido; sabe-se que a adsorção é mais acentuada quando as substâncias a adsorver se acham em estado coloidal, apresentando áreas interfaciais extraordinariamente extensas e prestando-se à manifestação de fenômenos de natureza elétrica e química.

Os sucos vegetais, matéria prima para a produção de vinhos, vinagres, sucos de frutas e aguardentes das mais variadas espécies, têm parte dos seus constituintes, inclusive matéria corante, sob forma coloidal. A maior parte dos descorantes que não agem por adsorção,

coagulam essas substâncias; para esta coagulação³, é necessária a colisão das partículas coloidais assegurada pelo movimento browniano mas, além disso, parece haver também intervenção de fenômenos elétricos.

Na indústria açucareira as determinações de sacarose são polarimétricas e o defecante geralmente usado é o sub-acetato de chumbo¹; nessas condições o erro a ser eliminado é o do volume do precipitado e o de qualquer excesso de clarificante capaz de alterar o desvio polarimétrico⁴.

Tratando-se de dosar açúcares em soluções quase puras, que contenham muito pouca matéria orgânica, o creme de alumina apresenta vantagens consideráveis, uma vez que a coloração não seja intensa. Nos outros casos obtém-se bons resultados por defecação com sais de chumbo, empregados na quantidade exatamente necessária e com o eliminador mais adequado. Quando este processo falha usa-se o carvão. Estas são normas gerais que procuramos aplicar ao estudo a que nos dedicamos.

Quando se trabalha com um sal de chumbo, acetato ou nitrato, importante é considerar a seleção do eliminador do chumbo; este atrapalha a redução do licor de Fehling, agindo sobre o oxídulo de cobre.

Segundo Eynon e Lane, citados por Browne⁴, em presença do cálcio que tem a propriedade de diminuir o poder redutor dos açúcares, é preferível trabalhar com oxalato de potássio ou de sódio; embora não o eliminem inteiramente, o chumbo permanece em quantidade insuficiente para afetar o cobre reduzido.

O reativo de Cook e Mc Allep, também citados por Browne⁴, destina-se a eliminar o chumbo e o cálcio; trata-se de uma solução contendo 7 g de fosfato dissódico e 3 g de oxalato de potássio em 100 ml.

Nos laboratórios de bromatologia está generalizado o uso do carvão para descoramento de bebidas, quaisquer que sejam elas e somente quando não dá resultado procura-se outro clarificante. Na prática diária do trabalho em série o emprêgo do carvão é de extrema simplicidade e em certos casos não é inconveniente; mas quando se trata de bebida com alto teor de açúcar o erro se torna considerável e nem sequer é um erro constante graças à dificuldade de se tomarem quantidades conhecidas de carvão; os próprios métodos

encontrados na literatura não determinam a quantidade ou a proporção em que o mesmo deve ser empregado, nem o tempo após o qual deve ser feita a filtração. Estudando o assunto, Bandeira de Melo e Mário Taveira⁶ verificaram que o carvão adsorve elevada porcentagem de glicose. Reproduzindo as provas anteriores, os mesmos autôres e o farmacêutico Silva Tavares trataram 50 ml de uma solução de glicose a 4% por 2 g de carvão animal, durante 1 hora, filtraram e titularam; observaram que o carvão adsorveu 20% da glicose.

Sendo questão assente a da ação adsorvente do carvão sobre os açúcares e não desejando alongar demasiadamente este trabalho, não nos dedicaremos ao estudo deste aspecto do problema, sem, entretanto, perdê-lo de vista.

Afim de estudar melhor o descoramento das bebidas, fizemos um esboço de classificação, segundo o qual temos os seguintes 7 grupos:

- 1 — Refrescos
- 2 — Xaropes
- 3 — Vinhos e vinagres
- 4 — Sucos de frutas
- 5 — Aguardentes
- 6 — Aperitivos
- 7 — Licores

que passaremos a estudar, sempre em linhas gerais, sob o aspecto que nos interessa. Além desses 7 grupos consideraremos também, em grupo especial, os extratos fluidos empregados na preparação de bebidas como guaraná, vermouth, vinho quinado, fernet, bitter, etc.

1 — Os refrescos em sua quase totalidade não necessitam de descoramento: as sodas limonadas, águas tônicas, maçãs e similares são incolores; os guaranás, laranjadas naturais e similares são pouco coloridos, em sua maioria pelo caramelo, mesmo em presença do corante natural. Para se fazer boa dosagem de glicídios é suficiente diluir a bebida; em geral o teor de açúcares das mesmas é de, aproximadamente, 10%; portanto uma diluição de 10% nos dará coloração muito fraca e uma porcentagem de glicídios dentro dos limites de eficiência do método.

2 — Os xaropes são coloridos, quase todos pelos derivados do alcatrão da hulha; aos de frutas nacionais costumam adicionar caramelo, mesmo em presença do corante natural; alguns, mais raros, são coloridos pela cachonilha.

As matérias corantes derivadas da hulha são muito fáceis de eliminar; o carvão as adsorve com grande facilidade; a alumina só é eficiente em quantidades muito elevadas e o sub-acetato de chumbo mostrou-se insatisfatório.

Visando prescindir do carvão e mostrar a superioridade do nitrato de chumbo sobre o de mercúrio, como clarificante, fizemos uma série de provas comparativas com os corantes derivados da hulha tolerados pelo antigo Regulamento e que eram os seguintes:

- a) Corantes róseos:
 - 1 — Eritrosina
 - 2 — Róseo bengala
- b) Corantes vermelhos:
 - 3 — Bordeaux S
 - 4 — Ponceau RR
 - 5 — Nova coccina
 - 6 — Vermelho sólido
- c) Corante alaranjado:
 - 7 — Alaranjado I
- d) Corantes amarelos:
 - 8 — Amarelo naftol S
 - 9 — Auramina O
- e) Corante verde:
 - 10 — Verde ácido J
- f) Corante azul:
 - 11 — Azul patente
- g) Corante violeta:
 - 12 — Violeta ácido 6B⁷

As soluções dos corantes foram preparadas nas porcentagens propostas pelo Sr. Mário Sampaio Melo, como base para a limitação dos teores máximos de corantes nos alimentos⁷.

PRIMEIRA PROVA

Material: Tubos de ensaio, pipetas, buretas, funís, papel-filtro, suportes, bastões, etc.

Reagentes:

1 — Nitrato básico de chumbo	250 g
Água destilada suficiente p/ completar	500 ml
2 — Hidróxido de sódio	100 g
Água destilada suficiente p/ completar	500 ml

Técnica: Tomamos 10 ml das soluções coradas e tratamos por 1 ml da solução de nitrato de chumbo; agitamos; após alguns minutos adicionamos 1 ml da solução de hidróxido de sódio; agitamos; filtramos.

Como o descoramento foi completo, repetimos a prova com quantidades cada vez menores da solução de nitrato de chumbo, até que o filtrado passasse corado. Os resultados obtidos foram os seguintes: com eritrosina, bordeaux S, nova coccina, vermelho sólido e ponceau RR obtivemos descoramento completo com 0.1 ml de solução de nitrato de chumbo diluída na proporção de 1:8; com róseo bengala, alaranjado I e violeta ácido 6B obtivemos descoramento completo com 0.5 ml de solução de nitrato de chumbo; com azul patente e verde ácido J, empregando 1 ml da solução de chumbo, o filtrado conservou coloração mínima; esta perde a significação se nos lembramos de que os xaropes, por seu elevado teor de açúcares, têm que ser trabalhados em grandes diluições (1% aproximadamente); com o amarelo naftol S e a auramina O não obtivemos descoramento satisfatório, nem mesmo empregando quantidades elevadas do clarificante.

SEGUNDA PROVA

As soluções dos corantes foram preparadas com 3 g de ácido cítrico por 1000 ml.

Material: O mesmo necessário para a primeira prova.

Reagentes: Os mesmos empregados na primeira prova.

Técnica: A mesma empregada na 1a. parte da prova anterior.

Os resultados foram os seguintes: com eritrosina, róseo bengala, nova coccina, vermelho sólido, alaranjado I, amarelo naftol S, auramina O, verde ácido J, azul patente e violeta ácido 6B, os filtrados passaram corados; com bordeaux S e ponceau RR o descoramento foi completo com 0,5 ml da solução de nitrato de chumbo.

A primeira vista parece que não se pode empregar o nitrato de chumbo para descorar os xaropes, que contêm quantidades de ácidos orgânicos semelhantes às das soluções empregadas nesta prova; mas não nos devemos esquecer de que não vamos descorar xaropes, mas soluções bastante diluídas de xaropes.

TERCEIRA PROVA

As soluções dos corantes não continham ácido cítrico.

Material: O mesmo necessário para a primeira prova.

Reagentes:

1 — Solução de nitrato de mercúrio, preparada segundo as indicações do A.O.A.C. (método oficial);

2 — Solução de hidróxido de sódio 0,5N.

Técnica: Tomamos 10 ml das soluções coradas e tratamos por 1 ml da solução de nitrato de mercúrio e, após alguns minutos, por 4,5 ml da solução de hidróxido de sódio 0,5N; agitamos, filtramos.

Todos os filtrados passaram corados.

QUARTA PROVA

As soluções dos corantes foram preparadas com 3 g de ácido cítrico por 1000 ml.

Material: O mesmo necessário para a primeira prova.

Reagentes: Os mesmos empregados na prova anterior.

Técnica: Tomamos 10 ml das soluções coradas, tratamos por 1 ml da solução de nitrato de mercúrio e, após alguns minutos, 4,5 ml da solução de hidróxido de sódio 0,5N; agitamos e filtramos.

Obtivemos descoramento completo apenas com o bordeaux S; os demais filtrados passaram intensamente corados.

Com estas provas nos convencemos de que o nitrato de chumbo é defecante superior ao carvão, no que diz respeito à adsorção dos açúcares e ao nitrato de mercúrio e aos acetatos de chumbo no que diz respeito à eliminação do corante.

De acôrdo com as experiências realizadas, adotamos a seguinte técnica para o emprêgo do nitrato de chumbo: tomar uma quantidade de bebida a analisar, tendo em vista o provável teor de glicídios da mesma; juntar solução de nitrato de chumbo, procurando evitar excesso; agitar e deixar em contacto durante alguns minutos; juntar a quantidade correspondente de solução de hidróxido de sódio a 20% (essa correspondência deve ser estabelecida por uma titulação prévia); filtrar em funil de Büchner, lavar o precipitado sôbre o filtro, passar o filtrado para um frasco aferido que nos dê a diluição desejada; lavar cuidadosamente o Kitasato e só então completar o volume.

3 — Com os vinhos e vinagres foram experimentados os mesmos descorantes; para os vinhos secos, nos quais a quantidade de glicose é de aproximadamente 1 g por litro, o carvão pode ser empregado, porque aí o escopo é deduzir do extrato todo o açúcar que não seja resíduo da fermentação; o mesmo se dá com os vinagres, em que a quantidade de açúcar dá indicações sôbre a boa marcha da fermentação. A maioria dos vinhos doces, mesmo compostos, raramente necessita descoramento, sendo suficiente diluição apropriada; quando necessário o nitrato de chumbo dá bons resultados.

4 — Os sucos de frutas, em que as quantidades de matéria extrativa e de glicídios são elevadas, não devem ser tratados pelo carvão. Êste é um dos casos em que o nitrato de chumbo é especialmente aconselhável. Obtivemos ótimos resultados empregando 10 a 20% de nitrato de chumbo, calculado sôbre o volume da amostra a ser descorada.

5 — As aguardentes de cana, a bagaceira, e o gin são incolores ou pouco coloridos pelo caramelo e geralmente não contêm açúcares; o rum, o kirsh, o vodka e outros são coloridos pelo contacto com madeiras ou pelo caramelo e também não são açúcarados; as aguardentes compostas são coloridas pelo caramelo e por extratos vegetais e podem conter açúcares; quando pouco coradas, o creme de alumina pode ser usado; nos outros casos o nitrato de chumbo dá excelentes resultados.

6 — As bebidas denominadas amargos, aperitivos, bitters, ferrets e semelhantes são fortemente coloridas pelos extratos vegetais

e pelo caramelo e são, em geral, muito difíceis de descorar; muitas vezes o carvão não dá resultado, nem mesmo a quente; o sub-acetado de chumbo falha; nas provas que tivemos oportunidade de fazer, obtivemos resultados inteiramente satisfatórios empregando o nitrato de chumbo, sendo êste um dos casos em que êste reagente é mais vantajoso.

7 — Os licores são geralmente coloridos pelos derivados do alcatrão da hulha, mas em certos casos não podem conter corante estranho, a não ser caramelo. Ainda neste caso é conveniente evitar o uso do carvão, fugindo assim a uma das causas de êrro tão comum na determinação dos glicídios. Em relação ao emprêgo do nitrato de chumbo, o problema apresenta-se semelhante ao problema do descoramento dos xaropes, sendo, porém, necessário eliminar preliminarmente o álcool.

Quando se tem necessidade de descorar extratos fluidos, luta-se com dificuldades: o carvão não os descora, nem mesmo a quente; os acetatos de chumbo dão resultados igualmente maus. Tomamos então diversos extratos fluidos comumente empregados na fabricação de bebidas e fizemos duas séries de provas, empregando em uma nitrato de chumbo e na outra nitrato de mercúrio.

Primeira prova — Trabalhamos com 8 amostras, sendo:

- 1 — Extrato fluido de guaraná
- 2 — Extrato fluido de guaraná
- 3 — Extrato aromatizante de cacau
- 4 — Extrato fluido de cumarú
- 5 — Extrato fluido de puxuri
- 6 — Extrato fluido de guaraná
- 7 — Extrato fluido de guaraná
- 8 — Extrato fluido de mate

Material: Tubos de ensaio, pipetas, buretas, funís, papel-filtro, suportes, bastões, etc.

Reagentes: Os mesmos empregados na primeira prova de descoramento de xaropes (nitrato de chumbo e hidróxido de sódio a 20%).

Técnica: Tomamos 1 ml de cada extrato fluido e tratamos por 1 ml da solução de nitrato de chumbo; agitamos; após alguns minutos adicionamos 1 ml da solução de hidróxido de sódio; adicionamos 7 ml de água destilada, agitamos e filtramos.

Como todos os filtrados passassem perfeitamente incolores, repetimos a prova diminuindo a quantidade de nitrato de chumbo, até obter descoramento completo com as seguintes quantidades:

1 — Extrato fluido de guaraná	0,2 ml
2 — Extrato fluido de guaraná	0,2 ml
3 — Extrato aromatizante de cacau	0,2 ml
4 — Extrato fluido de cumarú	0,2 ml
5 — Extrato fluido de puxurí	0,3 ml
6 — Extrato fluido de guaraná	0,2 ml
7 — Extrato fluido de guaraná	0,2 ml
8 — Extrato fluido de mate	0,3 ml

Verificamos, portanto, que êstes extratos fluidos descoram-se completamente quando tratados pelo nitrato de chumbo, na proporção de 20 a 30% sôbre a tomada de ensáio.

Segunda prova — Tomamos as mesmas amostras.

Material: O mesmo empregado na prova anterior.

Reagentes: Os mesmos empregados na terceira prova de descoramento de xaropes (nitrato de mercúrio, preparado segundo o A.O.A.C., método oficial, e solução de hidróxido de sódio 0,5N).

Técnica: Tomamos 1 ml de cada extrato fluido e tratamos por 1 ml da solução de nitrato de mercúrio; agitamos; após alguns minutos adicionamos 4,5 ml da solução de hidróxido de sódio 0,5N; juntamos 3,5 ml de água destilada; agitamos e filtramos.

Com exceção do extrato aromatizante de cacau, que descorou completamente, os demais filtrados passaram amarelados ou pardos-claros; o filtrado do extrato fluido de puxurí passou amarelo claro com bela fluorescência verde.

Fizemos mais duas provas com mistura vegetal líquida para vinho quinado (duas amostras diferentes), extrato fluido de bitter russo, extrato fluido de fernet e extrato fluido de amargo felsina. Conduzimos as provas exatamente como as anteriores, com o mesmo material, os mesmos reagentes. Os resultados obtidos foram bons, na prova feita com nitrato de chumbo e inferiores na feita com nitrato de mercúrio.

Mais uma vez verificamos que tínhamos razão de considerar o nitrato de chumbo o descorante de escolha para os extratos fluidos usados na fabricação de bebidas. No descoramento das cervejas

pretas, entretanto, não deu bons resultados, comportando-se de forma idêntica ao nitrato de mercúrio.

Não é nossa intenção eliminar o carvão dos laboratórios de bromatologia, mas achamos que não pode ser aplicado indiscriminadamente. Parece-nos que a escolha do clarificante deve obedecer às especificações do mesmo, às exigências de cada caso particular e à finalidade da determinação dos sacarídeos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — CRAMER, MARC — 1927 — *Le sucre et leurs derivés* — Doin — Paris.
- 2 — FONSECA RIBEIRO — 1946 — *Apostilas de Química Biológica* — São Paulo.
- 3 — ALEXANDER — 1926 — *Colloid Chemistry* — *Chemical Catalog New York*, 1.
- 4 — BROWNE and ZERBAN — 1941 — *Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis* — John Wiley, Third ed., New York.
- 5 — *Official and Tentative Methods of Analysis* — 1940 — Edited by Association of Official Agricultural Chemists, Fifth ed., Washington.
- 6 — MELO, J. Bandeira de e TAVEIRA, Mario — 1932 — *Química Bromatológica da Cerveja* — *Rev. Soc. Bras. de Química III* 3: 2.
- 7 — MELO, M. Sampaio — 1943 — *Contrôle dos corantes da hulha em alimentos* — *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 3: 1.