

O LEITE, MOLHAGEM E SEU PADRÃO

ANTONIO CARLOS SEIXAS,

Químico do Instituto Adolfo Lutz.

O leite, a carne e o pão, são os alimentos mais antigos e importantes para o homem.

A razão pela qual a indústria leiteira tem sido suficiente à alimentação popular, consiste em que o leite oferece à pobres e ricos uma bebida nutritiva e tolerável; às crianças, o melhor substituto do leite materno e aos enfermos um reconstituente restaurador. Com a manteiga provem a mesa e a cosinha da melhor gordura comestível e proporciona com o queijo um alimento forte e apreciado manjar.

É alimento e bebida ao mesmo tempo, de valor incontestável, contendo todas as substâncias nutritivas indispensáveis em relação sempre à idade dos jovens mamíferos.

O leite de vaca proporciona a melhor manteiga, o de ovelha, o melhor queijo, o de búfala e de cabra os melhores leites fermentados e derivados dos mesmos.

O leite de vaca possui o sabor mais puro e agradável de todas as classes de leite. Sua proporção em matérias nutritivas é em média de 1:3,74. Seu valor terapêutico também é incontestável.

Já na antiguidade, no princípio de nossa era, lugares de saúde havia (sanatórios), onde se podia proceder à cura pelo leite. Por exemplo, segundo narra Flavius Aurelius Cassiodorus, entre Sorrento e Nápoles encontrava-se um sobre o "Monte de Leite" (mons Lactarius) para onde ele mandou um creado tísico chamado Damus, para que se curasse ou melhorasse de sua moléstia.

Muitos admitem que o leite das mães que criam seus filhos, contem não somente a matéria nutritiva necessária, mas também certa força misteriosa, unida à uma "enzima" chamada vitamina que fomenta a nutrição no corpo das crianças e produz uma particular ação fortificante e preservadora.

O leite fresco, de vaca, também possui essa propriedade que não só exerce ação sobre os bezerras como também sobre as crianças de peito alimentadas com ele.

Por isso, acredita-se modernamente que, ferver o leite de vaca destinado à alimentação das crianças é pouco conveniente e contrário a natureza. Hoje procuram-se eliminar os germes nocivos existentes no leite cru pelo processo da pasteurização de modo que possa conservar a citada propriedade.

A porção de substâncias nutritivas do leite de mulher é muito maior que o de vaca e tem o valor médio de 1:16.

Por infelicidade, o modo como se trata ele, ao ordenhá-lo, antes de sua venda, durante a mesma e especialmente em casa, antes de tomá-lo, deixa muito que desejar...

A finalidade desta palestra, se refere somente ao leite de vaca que é o mais comercializado nesta capital.

Desde 1934 vinhamos observando a necessidade de uma demonstração como a que pretendemos fazer. Se não a fizemos há mais tempo foi por falta de dados em que nos pudessemos basear.

Graças à boa vontade e prestígio do Sr. Dr. Bruno Rangel Pestana, agora isso nos foi possível.

Nosso ponto visado é a fraude e a mais comum delas é a molhagem, que trataremos com particularidade.

Antes entretanto, de entrarmos no âmago da questão, queremos fazer certas referências quanto às determinações físicas e químicas do leite e algumas opiniões a respeito.

O leite, como todos sabem, tem como componentes principais o seguinte: Matéria gorda,

Lactose,

Matérias azotadas,

Matérias minerais, cujo conjunto constitui o resíduo, a matéria seca ou o extrato seco do leite que variam de quantidade com a alimentação, o trabalho, o estado de saúde dos animais, a raça, o momento do parto e o tempo decorrido depois do parto.

As determinações físicas e químicas do leite mais necessárias à sua fiscalização são as seguintes:

Densidade
 Acidez
 Extrato seco
 Gordura
 Extrato seco desengordurado
 Refração do soro
 Índice creoscópico
 Densidade do soro.

DENSIDADE:

A densidade absoluta da matéria é a massa da unidade de volume de substância. A densidade a uma temperatura dada é a densidade relativa, isto é, a relação entre a densidade a uma temperatura dada, relativa, e a densidade de uma substância padrão (água), também na mesma temperatura ou para água a 4°C, seu ponto de densidade máxima.

É igualmente uma propriedade aditiva e dependente da quantidade de matéria dissolvida e em suspensão.

A gravidade específica do leite integral com conteúdo de gordura ordinário varia segundo,

Davies	de 1,028 a 1,034
Labarre e Vazques Schmidt	de 1,029 a 1,033
Winton and Winton, Farrinton and Woll	de 1,029 a 1,035
Rogers	de 1,028 a 1,034

Segundo Fleischmann, se se determina a densidade de uma mesma amostra de leite imediatamente depois da ordenha à temperatura inferior a 30°C, e outra vez no espaço de quatro a seis horas, encontra-se sempre na segunda determinação uma densidade mais elevada. A diferença varia de cinco décimos de milésimo (0,0005) a um milésimo e meio (0,0015), em média um milésimo do peso específico.

Este fenômeno observado pela primeira vez por Quevenne em 1841, tem origem em diversas causas: ao escapamento dos gases dissolvidos, à ascensão em massa dos glóbulos gordurosos; à evaporação da água; à dissolução lenta de certos corpos sólidos pouco conhecidos em certos detalhes que se encontram em suspensão; ao aumento de volume posterior da caseína; à modificação na estrutura molecular da lactose e por fim à lenta solidificação da gordura

que permanece líquida durante a ordenha solidificando-se devido ao resfriamento do leite pelo repouso.

É digno de nota e vem contra o que se sabe a respeito da relação existente entre a densidade e o teor de gordura: que o leite rico nessa substância apesar da sua abundância em componentes de pouca densidade, não tem uma densidade baixa, e que o leite pobre em gordura, não possui densidade maior.

E isto é devido a que o leite rico ou pobre em teor de gordura é geralmente rico ou pobre nos restantes componentes sólidos.

Comumente, as oscilações do peso específico seguem exatamente as da porcentagem do leite em extrato seco desengordurado.

IMPORTÂNCIA DO CONHECIMENTO DA DENSIDADE

A água tendo uma densidade inferior à do leite, a adição de água abaixa a densidade. A gordura tendo igualmente uma densidade inferior à do leite, a desnatação a eleva.

O conhecimento da densidade permite pois, suspeitar de molhagem ou desnatação do leite. A molhagem e desnatação bem conduzidas, simultaneamente, permitem conservar ao leite uma densidade normal, mas nesse caso o teor de gordura se acha muito diminuído. Ela variando de um leite a outro, pois que é função do teor de gordura que a abaixa, e do teor de lactose, caseína e sais que a elevam é impossível somente com a densidade, afirmar se um leite é ou não fraudado.

Uma molhagem de 3,3% segundo Pierre Dornic, abaixa de uma unidade a densidade. No laboratório deste Instituto, tivemos a oportunidade de constatar que esta afirmativa de Dornic, se não é exata, pelo menos é aproximada, para menos ou para mais, conforme o comportamento da densidade do leite molhado.

O nosso código sanitário não fixa limites para a densidade.

É uma medida criteriosa, considerando que o leite fornecido à S. Paulo não provem de uma só zona, de uma só raça, etc. Entretanto esses limites poderão ser fixados desde que as autoridades competentes verifiquem, de zona para zona, de raça para raça, etc., até onde os ditos limites poderão alcançar.

Para provar essa afirmativa, embora em número reduzido de leites individuais de diferentes raças fornecidos pela Indústria Animal, por ocasião da X.^a Exposição de Animais, verificamos

oscilações da densidade de uma raça para outra de ordenha para ordenha, no mesmo dia, e que o máximo de densidade foi 1,0354 e o mínimo 1,0284.

ACIDEZ

O leite possui as propriedades de uma emulsão, de um suspensoide e de uma solução salina. A nós interessa considerar-lo como uma solução salina.

Segundo Fleischmann, nunca o leite reage como um líquido neutro. Só pode apresentar uma reação muito fraca em um ou em outro sentido e a questão de referência não pode ser decidida com o auxílio de nossos sentidos.

Somos obrigados a nos servirmos de substâncias químicas, chamadas indicadores que por menor predomínio de uma ou de outra reação, perdem ou trocam sua cor.

Os corpos que intervêm na produção da acidez, comportam-se diferentemente em contacto com os reativos ácidos ou alcalinos em presença dos diversos indicadores coloridos. Os indicadores empregados no estudo do leite são: Metil orange (helianthine), lacmoide (matéria corante extraída do tournesol), o tournesol e principalmente a fenolftaleína.

Atualmente não se emprega como indicador senão esta, cuja zona de viragem afirmada por Dognon, principia com o pH 8,1 e segundo Monvoisen de 8,3 para fenolftaleína vermelha e incolor em pH 7,7.

É evidente que somente os princípios naturalmente solúveis ou solubilizados terão ação sobre a propriedade que possui o leite de ser alcalino, neutro ou ácido em presença de certos reativos coloridos. Os princípios em solução existem em proporções muito diferentes.

A lactose que os leites contêm em quantidades muito notáveis, 45 a 50 gramas por litro, não têm nenhuma influência sobre o grau de acidez do mesmo.

Age indiretamente favorecendo a solução do fosfato de cálcio pelos citratos alcalinos. O cloreto de sódio e alguns outros constituintes das cinzas não têm nenhuma ação. Não acontece o mesmo com outras substâncias minerais principalmente os fosfatos, que no leite de vaca são os seguintes: fosfato dí-sódico e fosfato tri-cálcico.

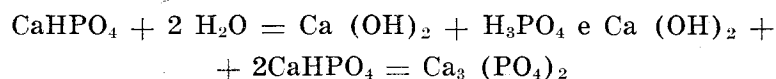
Somente o primeiro é solúvel mas o segundo é solubilizado facilmente em presença da lactose pelo citrato de sódio que se encontra no leite.

Os fosfatos ácidos intervêm nitidamente na produção da acidez.

Em fim, o leite não sendo aquecido, contém por litro, 30 a 60 cm³ e às vezes até mais de ácido carbônico dissolvidos e sua ação sobre a acidez não deve ser desconsiderada.

Os resultados da determinação da acidez propriamente ditos, deixam bastante que desejar em segurança, pois como se sabe estão relacionados com a reação que experimentam os fosfatos do leite ao efetuar-se a dosagem.

Na opinião de L. von Slyke, o fosfato di-cálcico se decompunha por hidrólise: formava-se primeiramente hidróxido di-cálcico livre e ácido fosfórico livre, e logo com o hidróxido e nova quantidade de di-fosfato, se produzia fosfato tri-cálcico.



COMO EXPRESSAR A ACIDEZ DO LEITE

Seria lógico exprimir a acidez do leite pela concentração em ions hidrogênio. Monvoisen acha que ela não é expressa dessa maneira pelo fato de ordinariamente ser determinada por meio de solutos alcalinos titulados por números de cm³; "graus de acidez" Soxhlet-Henkel, Thorner, Dornic etc., para saturar um volume determinado de leite, 100 cm³, 50, 10, um litro.

Entretanto na nossa opinião os motivos apresentados por Monvoisen não bastam para explicar porque razão a dosagem da acidez não se faz considerando a concentração em ions de hidrogênio.

É que o leite tem um comportamento todo especial para com o pH.

C. Foa, estudando a reação real do leite considerando os ions de hidrogênio constatou que os mais usuais tinham uma reação muito visinha da neutralidade.

Constatou também para o leite de uma mulher após 6 meses de lactação o log. cH = — 7,66 e para o leite de jumenta o log.

CH = — 7,64, o que corresponde a mais ou menos a reação de uma solução de soda $\frac{N}{60.000.000}$.

Para o leite de vaca achou o log. CH = — 6,68; para o de cabra — 6,59 o que corresponde a uma solução de ácido clorídrico $\frac{N}{60.000.000}$.

O sôro do leite de vaca coagulado espontaneamente em quatro dias, havia uma acidez correspondente à de uma solução de ácido clorídrico $\frac{N}{100.000} = \log.CH = -5,008$.

Os graus de acidez Soxhlet-Henkel empregados na Suíça, indicam o número de Cm³ de soda 1/4 normal, saturando a acidez de 100 cm³ de leite. Porém, como o leite tem uma reação ácida parece mais lógico indicar a que quantidade de um ácido dado corresponde a reação do leite examinado. Certos autores expressaram essa acidez em ácido sulfúrico.

Esta maneira de proceder é irracional, porque sobre a existência de sulfato no leite, ha muitas opiniões divergentes.

Vaudin calculou a acidez em anidrido fosfórico, mas não em ácido orto fosfórico. Os fosfatos intervêm bastante para dar ao leite seu carater ácido, mas a acidez devida à eles está ainda longe de ser sequer a metade da acidez total.

Diante da impossibilidade de exprimir de maneira satisfatória a acidez indicando os elementos que nela intervêm, resolveu-se em França, exprimi-la em ácido láctico. Este não preexiste nos leites mas se produz — muito rapidamente quando eles são contaminados e mantidos em temperatura favoravel à pululação dos micro-organismos.

A formação do ácido láctico verdadeiro é pois um índice sério de alteração dos leites e como determinação da acidez tem por fim unicamente esta constatação, este modo de expressar é vantajoso.

Para comodidade dos cálculos e facilidade de expressão, em França empregam-se soluções alcalinas (soda, de maneira que 1/10 de cm³ dessa solução venha saturar aproximadamente 0,001 gr. de ácido láctico, que é o grau Dornic. Para essa correspondência

prepara-se uma solução $\frac{N}{9}$ de soda, que vem a ser 4,444 grs. por litro.

Entre nós, na indústria leiteira, a acidez é expressa em graus Dornic sobre 10 cm³ de leite.

Soldner, em 1888 mostrou que a adição de água ao leite diminuía notavelmente sua acidez.

100 cm³ de leite eram saturados por 6 cm³ de soda $\frac{N}{4}$ em presença da fenolftaleína e não precisavam mais que 3,5 cm³ da mesma solução para 100 cm³ de leite, adicionado de 1.000 de água.

Um leite com 1,94 grs. de ácido láctico por litro ou 19,4° Dornic, diluído 5 vezes seu volume com água destilada neutra, não dá mais que 1,44 de ácido láctico. Diluído 10 vezes seu volume encontram-se 1,25 grs. do mesmo ácido por litro. Dornic diz que a adição de 10% de água abaixa a acidez de dois a três graus se sua determinação tem lugar pouco tempo depois da fraude de maneira que a acidez adquirida não venha mascarar esse abaixamento.

A diminuição da acidez do leite pela adição de água, maior que a correspondente pela diluição, deve ter origem em uma dissociação mais acentuada dos elementos minerais do leite, dos fosfatos principalmente, traduzindo-se por um aumento do teor em ions (OH).

Van Dan constatou que a concentração em ions H passava de $0,16 \times 10^{-6}$ para o leite, a $0,10 \times 10^{-6}$ quando o mesmo era diluído com igual volume de água.

Dão-se naturalmente fenômenos de hidrólise sobretudo com os fosfatos. Estes fenômenos são fáceis de se pôr em evidência; sobre o leite titulado com a fenolftaleína como indicador e adicionado de água destilada neutra e quando a quantidade juntada é suficiente, vê-se aparecer uma coloração rósea muito pronunciada, bem maior que o róseo da viragem.

A fervura abaixa a acidez, sendo uma parte pela perda de gás carbônico. O resfriamento inferior a 6°C, abaixa a acidez. A adição de alcalinos também age da mesma maneira.

Um leite normal coalha à 70° Dornic, e quando molhado, com acidez nitidamente inferior. E' ainda Dornic quem nos diz que os

leites com acidez superior à 22° são: ou leites doentes, ou adicionados de colostro ou em vias de alteração.

A acidez permitida pelo nosso código está compreendida entre 16° e 20° Dornic.

REFRAÇÃO DO SORO

Quando um ráio luminoso passa obliquamente de um meio menos denso qualquer, para outro mais denso, sofre um desvio que é possível ser medido à custa de aparelhos especiais chamados refratômetros. Devido à opacidade do leite, sua refração é determinada geralmente no soro.

Este é preparado de vários modos principalmente pela coagulação da caseína, pela natural acidez ou ácido acético ou pela precipitação da proteína total com o sulfato de cobre ou cloreto de cálcio à quente. E' claro que o soro obtido pelos diversos precipitantes é de composição diferente, e em consequência disso os resultados para cada método não são comparáveis, mas sim, comparados a cada um dos precipitantes.

O aparelho usado é o refratômetro de imersão, no qual um prisma mergulha na solução contida em um banho de temperatura constante; a luz refletida de um espelho cai sobre a "solução e prisma" e a escala é movida até o ponto de "insidência" com um retículo, sendo o limite da sombra de luz obtido sobre a escala.

O aparelho é graduado arbitrariamente de -5° até 105° e estes são chamados "graus Zeiss".

Segundo Davies, as séries de valores obtidos de soros preparados diferentemente são:

Soro ácido	38° a 40°
Cloreto de cálcio	37,5° a 41°
Ácido acético	39° a 41°
Soro cúprico	37° a 39°

No caso deste último, muito poucas amostras excedem de 39°.

E' ainda de opinião que pela processo do sulfato de cobre a precipitação é mais facil, mais rápida e menos censuravel.

Beckel expõe que o soro assim obtido mostra a presença de água adicionada mais sensivelmente do que o cloreto de cálcio.

No laboratório deste Instituto estamos observando se essa afirmativa é ou não verdadeira.

Elsdon e Stubbs estabelecem que de 1.000 amostras de leites misturados, menos de 10 deram leitura inferior à 37°. Pela nossa legislação sanitária, o soro é preparado pelo cloreto de cálcio cujos limites são 36,5° e 41° Zeiss.

Este método foi introduzido por Ackermann em 1906.

Para o leite de vaca achou que o poder refrangente no soro pelo cloreto de cálcio não abaixa de 38° refratométricos na maioria dos casos. Em geral está compreendido entre 38° e 41°.

A determinação refratométrica do soro tem sido usada como meio de se verificar a adição de água ao leite. Para o de cloreto de cálcio na opinião de Fleishmann a adição de 10% de água abaixa o grau refratométrico de 2,5° a 2,6° e que este grau de refração é proporcional em geral, nem sempre exatamente, à porcentagem de extrato seco desengordurado.

O desenvolvimento da acidez aumenta a leitura e tanto isto é verdade, que Davies verificou que a diminuição da leitura devida à adição de 5% de água é impedida quando se conserva o leite por três dias.

Quanto à eficiência do cloreto de cálcio e ácido acético, ficará esclarecida no quadro de molhagem que procedemos neste laboratório.

CRIOSCOPIA

Crioscopia consiste em medir o abaixamento do ponto de congelação das soluções em relação ao ponto de congelação do solvente puro.

Raoul chamou crioscopia “a procura dos pontos de congelação dos corpos dissolvidos”.

Winter, em 1895, teve a ideia de aplicar este método ao leite, para descobrir a adição de água no mesmo.

A mais constante propriedade física do leite é seu ponto de congelação, isto é, a temperatura em que o leite, líquido, está em equilíbrio com o gelo, sólido. O valor de sua determinação como um meio de se distinguir o leite pobre do leite no qual foi adicionado água, não pode ser superado. O abaixamento do ponto de congelação do leite é uma propriedade aditiva mais concisa do que a densidade na qual influem fatores devidos à gordura. Esta não produz nenhum efeito na sua determinação e o resultado das proteínas é demasiado pequeno para medidas crioscópicas. Os consti-

tuintes que concorrem para o abaixamento crioscópico do leite, segundo Coste e Sheblourne, são:

<i>Constituintes</i>	<i>Porcentagem</i>	Δ (<i>Índice crioscópico</i>)
Lactose	4,7	0,25
Cloretos alcalinos	0,1	0,11
Outros sais e ions	—	0,20
TOTAL		0,56

Stoecklin asseverou que o leite recentemente retirado de qualquer variedade de gado; de boa raça ou inferior; de qualquer região do paiz; de animais de estábulo ou pasto; pobre ou substancialmente alimentado; tirado durante um período próximo ou remoto do parto; no inverno ou no verão; de manhã ou de tarde; ou se o produto é escasso ou abundante; tem um ponto de congelação definido, mais ou menos $-0,55^{\circ}$ C, não obstante, sobre várias influências, a composição química se altere em enormes proporções.

A ordem de variação do ponto crioscópico segundo vários autores, é a seguinte, citada por Davies:

Autoridades	Números de amostras	Ordem de Δ (abaixamento crioscópico)	Média Δ
Stoecklin	2.500	0,545 — 0,565	—
Henderson e Neston ...	grande	0,540 — 0,560	0,550
Mac Laurin	270	0,545 — 0,565	0,550
Winter	49	0,540 — 0,570	0,555
Ducrose e Imbert	?	0,533 — 0,575	—
Goorem	20	nenhuma abaixo de 0,540	—
Hummelinck	grande	0,542 — 0,570	—
Van Raalte	155	0,540 — 0,570	—
Keister	31	0,541 — 0,574	—
Stuber	262	0,530 — 0,562	0,546
Hortvet	75	0,534 — 0,562	0,548
Golding	91	0,543 — 0,564	0,550
Murphy	676	— — —	0,548
Buchanan e Lowman ..	133	0,537 — 0,582	0,577

As pequenas variações observadas nos máximos e mínimos dessa tabela não sabemos se são devidas ou não à falta de uniformidade dos métodos e de aparelhos usados pelos diferentes autores.

O índice de refração e o ponto de congelação, não guardam entre si nenhuma relação especial.

A transformação da lactose em ácido láctico, aumenta a concentração molecular abaixando sensivelmente o ponto de congelação.

Segundo Fleischmann, cada grau Soxhlet-Henckel faz abaixar o ponto de congelação de $0,0063^{\circ}$ a $0,008^{\circ}$ e raramente $0,009$, o que corresponde ao grau Dornic a $0,0025^{\circ}$ a $0,004^{\circ}$.

A adição de substâncias solúveis também o abaixa. Temos observado que a fervura do leite ao ar livre concorre para o abaixamento crioscópico do mesmo. Toda adição de água diminui a concentração molecular do leite, diminuindo seu ponto de congelação.

Se a diluição é levada ao infinito, ter-se-á quasi água pura, congelando-se cerca de 0°C ., isto é, a $0,55^{\circ}$ acima do ponto de congelação do leite normal.

Todos os intermediários são possíveis entre os dois extremos e, se uma elevação do ponto de congelação de cinquenta e cinco centésimos de grau faz passar do leite puro à água pura, é fácil calcular a qual proporção de água (sobre um volume total de 100 cm^3), corresponderá a elevação de um centésimo. É a relação entre a maior quantidade de leite na menor diluição, ou seja 1% dividida por 0,55 que é igual a 1,8.

Constata-se assim que é necessário uma adição de 1,8% de água pobre em sais para elevar o ponto de congelação de $0,01^{\circ}\text{C}$.

E Monvoisen ainda nos diz: "Os autores que se têm ocupado da crioscopia operando corretamente, são unânimes em reconhecer o valor desta para determinação da molhagem e o valor de suas taxas, sendo este o único processo que permite chegar à este resultado". Esta afirmativa foi satisfatoriamente confirmada pelas nossas molhagens efetuadas neste Instituto, como veremos adiante.

DENSIDADE DO SORO

Soro clorocálcico:

Tão sensível como o índice refratométrico é o peso específico do soro cloro-cálcico, na concepção de Ackermann.

Ambas determinações têm sensivelmente o mesmo valor. Fleischmann em diversas análises sobre o soro de coagulação espontânea, de coalho e de ácido acético, verificou que as diferentes classes de soro derivadas de uma mesma amostra de leite se distinguem

pelo fato de ser o peso específico do soro acético 0,0008 a 0,0012 mais elevado que o soro espontâneo do mesmo leite não pasteurizado.

Que a densidade do soro do leite ordinário e misturado, obtido pelo coalho ou pelos ácidos, só pode ser menor que 1,0260 a 15°C.

MOLHAGEM

De acordo com a quantidade de água potável adicionada ao leite, podemos dividir a molhagem do mesmo em duas: a pequena e a grande.

Um leite molhado tem geralmente uma densidade fraca, um teor em extrato seco e desengordurado igualmente fracos, uma acidez inferior a 16° Dornic, quando ele é fresco. Como a água possui uma densidade inferior à do leite, adicionando-se-lhe água abaixa a densidade e os limites desse abaixamento são relativos, dependendo como sabemos, das condições de equilíbrio entre os constituintes do produto. No leite normal, harmônico, esses constituintes variam todos em direções determinadas, mas no leite ao qual se lhe adicionou água ou uma substância estranha, eles serão modificados. Na grande molhagem, todos se acham diminuídos. Na pequena, nem todos do mesmo modo, isto é, abaixo do mínimo admitido pelo padrão em vigor, concluindo-se que não é possível a um fraudador, o mais habil, corrigir a adição de água. Se a ele lhe é permitido mascara-la com relação à uma determinação, lhe será impossível fazer correções para os outros e assim, por simples indicações, conclue-se que o produto foi tocado.

Um leite pode estar molhado sem que sua acidez se manifeste. Tratar-se-á então, de um leite ácido e molhado ou que a molhagem não foi suficiente para atingir seu limite mínimo.

Um fraudador bem experimentado, baseando-se em que a desnatação eleva a densidade, simultaneamente pode adicionar água e retirar matéria gordurosa em proporções tais que a densidade permaneça normal, ocultando assim a fraude nessa determinação. Nesse caso, porém, o teor de gordura, bem como os outros, estarão em diminuição.

A adição de água modifica a concentração molecular do leite, aumentando a temperatura de abaixamento de congelação do mesmo, isto, é aproximando-se da temperatura de congelação da água que é 0°. Infelizmente a adição de conservadores, substâncias solúveis, modificam este aumento de temperatura em sentido in-

verso, disto servindo-se os deshonestos e inteligentes, para desfazer a eficiência desta determinação, tornando-a normal pela concentração, encobrendo-se assim a molhagem, pela crioscopia. O mesmo pode acontecer quanto à refração do soro e sua densidade.

Tem-se proposto para denunciar essa fraude, constantes baseadas na apreciação das relações mais ou menos invariáveis que existem entre os constituintes individuais ou entre esses e constantes físicas, todas elas não dispensando uma análise completa do produto e segundo os autores, seus valores serão maiores, quando os resultados são comparados com leites autênticos fornecidos pelo mesmo indivíduo (vaca) ou pela mesma mistura.

Elas são em grande número e as citadas pelos autores são:

Constantes de Gross, Ackermann, Conalba, Bordin-Tourplain, Koesther, Kopatschek, Founze-Diacon, Marthieu-Ferré, etc..

Entre elas, a mais empregada é a que os franceses Marthieu e Ferré estabeleceram: a "constante molecular simplificada", que repousa sobre o equilíbrio que existe entre a lactose e o cloreto de sódio. Esta constante se obtém somando-se ao teor de lactose o seu equivalente isotônico em cloreto de sódio:

Uma grama desse sal, equivale isotonicamente a 11,9 de lactose, ou seja 360 grs. de lactose correspondendo a 30,25 grs. de cloreto de sódio, um grama desse corresponderá a $\frac{360}{30,25} = 11,9$.

E' suficiente pois multiplicar o peso do cloreto de sódio por 11,9, juntar ao peso de lactose para se ter a concentração molecular simplificada. Tem-se assim a C. M. S. Bruta.

$$C.M.S.B. = L + (Na Cl \times 11,9)$$

Mas esta C.M.S.B. se refere a um litro de leite e o certo seria a um litro de soro. Para se corrigir, isto é, avalia-la em um litro de soro, o mais facil foi diminuir do volume de um litro, o volume ocupado pelos insolúveis, (caseína, matéria gordurosa). Porém, como esses elementos são determinados em peso, e para se obter o seu volume correspondente, dividiram-se seus pesos pelas suas densidades, tendo a constante molecular simplificada real:

$$C.M.S.R. = \frac{C.M.S.B \times 1000}{1.000 - \frac{\text{albuminoides}}{1,35} + \frac{\text{graxa}}{0,93}}$$

que é o mesmo que:

$$\frac{\text{C.M.S.B.} \times 1.000}{\text{Soro}}$$

Porchet, tendo mostrado que o complexo coloidal intervinha na erioscopia, para -0,25 a -0,30, portanto tendo influência sobre a concentração molecular, porpoz determinar a C.M.S. real do seguinte modo:

$$\text{C.M.S. real} = \frac{\text{C.M.S.B.} \times 1.000}{1.000 - \frac{G}{0,93}}$$

De acordo com Dornic, a mínima achada para a C.M.S.R. é de 70 para os leites não fraudados.

Mas, para essa determinação, a dosagem dos cloretos deve ser rigorosa pois todos os erros possíveis são multiplicados por 11,9. E no caso de leites alterados, é necessário levar em conta para se calcular a lactose primitiva, não somente a acidez adquirida, porem ainda a hidrólise possível da lactose em glicose e galactose. Esta constante apresenta, como meio de pesquisa da molhagem 2 (dois) pontos falhos:

1.º) Quando ao em vez de água pura, o fraudador adicionar água salgada.

Nesse caso, veremos que somente pelo excesso de Na Cl dosado pode-se concluir pela fraude.

2.º) Muito mais grave do que o 1.º caso é a adição de soro do próprio leite.

Neste, a molhagem, isto é, o aumento do volume do leite ao em vez de apresentar meios para a pesquisa, servindo-se da concentração molecular, vem complicar ainda mais, pois quanto mais soro, maior a concentração. Somente com uma amostra de comparação poder-se-ia concluir pela fraude.

Por esses inconvenientes e outros de ordens técnicas e administrativas, na fiscalização, com relação às constantes citadas, técnicos na indústria do leite, não podendo achar uma constante entre os elementos químicos, só encontraram, considerando ainda a

concentração molecular, e em uma propriedade física desta, a mais simples, mais rápida, e sem dúvida, mais certa, que se faz por meio do abaixamento do ponto de congelação que é a crioscopia.

REFERÊNCIAS SOBRE NITRATOS

Normalmente o leite não contém nitratos, assim dizem os autores; Orla Jensem, Henseval, Mullié, Marcas, Huyghe, etc.

Entretanto, alguns destes mostraram que uma dose forte de nitratos administrada durante a lactação, podia fazer passar no leite uma dose nitidamente apreciável à análise. Fuchs, em 1881, afirmou que a presença de nitratos no leite era devida à adição de água.

Ufferman utilizou em 1883 a difenilamina e ácido sulfúrico para demonstração de nitratos no soro. Soxhlet precipitava a caseína pelo cloreto de cálcio e por meio da solução sulfúrica de difenilamina, procurava a presença de oxidantes e apesar de saber que a água oxigenada dava coloração azul pela difenilamina, achou que os únicos oxidantes que se podiam encontrar no leite, eram os nitratos. Fleishmann assinala que essa reação só dá resultado nas regiões em que as águas contêm nitratos e que em nenhum caso isto é absolutamente garantido. O leite em suas manipulações no estábulo facilmente pode tomar pequenas quantidades das substâncias consideradas, produzidas por decomposição do esterco no estábulo.

Na nossa opinião, quanto à reação positiva de nitratos no leite, achamos que, pelo fato dela ter sido positivada na grande maioria dos leites francamente molhados, esta reação não é sinão ocasionada por nitratos e não por outro oxidante.

Se ela é rarissimamente, levemente positiva em leites considerados normais pelo nosso padrão, não nos afastamos ainda da mesma hipótese, pois sabemos até onde o nosso padrão permite a molhagem.

Constatamos mais que, em leites cuja origem era insuspeita, esta reação não foi positivada. E' preciso não esquecer que nem toda água contém nitratos, portanto um leite pode ser molhado, sem que a reação seja positiva.

COMO SE PODE FRAUDAR UM LEITE

Partindo de um produto o melhor possível, pode um fraudador, desde que conte com os recursos de laboratório, adicionar água a um leite cuja pesquisa poderá trazer dúvidas quanto à conclusão.

A começar pela densidade já vimos que fica diminuída de uma unidade, com a adição de 3,3% de água.

Sábe-se portanto, até onde é possível baixa-la.

A desnatação simultânea um pouco acima do padrão, traz melhores vantagens:

1.º) Compensar a densidade perdida pela diluição.

2.º) O aproveitamento do excedente em gordura para o fabrico de manteiga, se se tratar de um fabricante desse produto.

Na acidez, como já verificamos, a adição de 5% de água abaixa de 1.º a 2.º Dornic. Não será difícil deixá-la no mínimo admitido.

A refração do soro, se diminui de 2 a 3º cada 10%, também está nas possibilidades de cálculo.

A crioscopia, sabemos que 1,8% oscila de 0,01º de temperatura aproximando-se de 0º.

Esta determinação é a mais difícil de ser reajustada, devido à dissociação iônica, alcalinidade da água adicionada, etc.. Se ela não se encaixar no limite desejado, então o técnico terá que recorrer à adição de substâncias solúveis e bastante dissociáveis.

Quando ao em vez de água, o fraudador aumentar o volume do leite com soro, não terá ele necessidade de compensar a perda dessas características físicas, pois elas até se elevarão com o natural aumento da concentração molecular.

Neste caso, o industrial não só aproveita o soro, como os outros elementos como sejam: gordura para manteiga, e caseína para matérias plásticas.

Uma verificação prévia dos índices referidos pelo padrão após a fraude é aconselhável pois os cálculos de molhagem são aproximados.

Apresentamos abaixo um quadro de molhagem que efetuamos em 22 amostras de leites de fiscalização, "tidos" como normais, aos quais adicionamos 5 e 10% de água. Essas diluições provocaram abaixamento da densidade, acidez, crioscopia e refração do soro. Esses abaixamentos, com exceção da crioscopia, se colocaram em níveis ainda muito acima dos mínimos admitidos pelo padrão.

QUADRO DE MOLHAGEM

N.º de Amostra	Dens. primitiva	Diluição a 5 %	Diluição a 10 %	Acidez primitiva	Diluição a 5 %	Diluição a 10 %	F. deseng. primit.	Cresc. primit.	a 5 %	a 10 %	Refração Cl ² Ca			Refração A. acetico		
											primitiva	a 5 %	a 10 %	primitiva	a 5 %	a 10 %
1	327	315	296	17,5	16,5	15,5	9,18	-0,56	-0,51	-0,47	38,6	37,5	36,2	42,3	41,1	39,7
2	335	—	—	18	16,5	15,5	9,39	-0,54	-0,51	-0,48	38,4	37,1	35,8	40,5	39,2	38
3	333	315	295	19	17,5	16	9,36	—	—	—	38,7	37,5	36,2	42,5	—	39,7
4	340	—	—	18,5	17,5	16	9,39	-0,55	-0,52	-0,49	39,3	38,1	36,8	42,8	41,5	40,4
5	332	—	—	17,5	16	15	9,32	-0,55	-0,52	-0,49	39,1	37,1	36,6	42	40	39,3
6	335	325	314	17	16	15	9,34	-0,54	-0,49	-0,46	38,8	38	36,1	43	41,7	40
7	330	315	396	17	16,5	15,5	9,22	-0,54	-0,50	-0,47	38,4	37,2	36	41,7	40,3	39,2
8	330	318	299	17	16	15	9,28	-0,54	-0,49	-0,47	38	36,8	36	40,5	39,3	37,8
9	334	321	305	18,5	17,5	16,5	9,35	-0,54	-0,51	-0,48	38,8	37,2	36,2	40,9	39,5	38,3
10	331	317	301	18,5	17,5	16,5	9,33	-0,54	-0,51	-0,49	39,1	37,7	36,4	41,3	39,7	38,6
11	336	324	313	17,5	16,5	15,5	9,33	-0,54	-0,52	-0,49	39,6	38,5	37,1	42,8	41,4	39,9
12	331	318	296	17,5	16,5	15,5	9,38	-0,54	-0,51	-0,48	38,1	37,2	35,7	41,8	39,7	38,5
13	335	322	301	18,5	17,5	16,5	9,38	-0,55	-0,51	-0,48	39	37,8	36,5	42,4	40,1	39,7
14	339	327	306	17,5	16,5	15,5	9,47	-0,55	-0,51	-0,49	39	37,7	36,4	41,6	40,3	39,3
15	340	325	311	18	17	16	9,46	-0,55	-0,51	-0,49	39,5	38	36,9	42,6	41,3	40
16	336	323	310	18	17	16	9,39	-0,55	-0,53	-0,49	39,2	38,1	37	42,9	41,2	40
17	335	320	309	17,5	16,5	15,5	9,38	-0,54	-0,51	-0,48	38,5	37,5	36,7	42,3	41	39,4
18	334	—	—	18	16,5	15,5	9,32	-0,54	-0,52	-0,50	39,5	38,3	37	43	41,8	39,6
19	330	315	294	18	17	16	9,33	-0,56	-0,53	-0,51	39,3	38	37	43,5	42	40,5
20	331	317	301	18	17	16	9,26	-0,55	-0,53	-0,50	38,5	37,3	36,5	42,7	41,2	39,7
21	335	320	304	18	17	16	9,36	-0,54	-0,51	-0,48	39	38	36,5	41	40	38,8
22	332	314	303	17	16	15	9,33	-0,56	-0,51	-0,49	38,9	37,6	36,6	42,8	41	40
Med.	332	319	303	17,8	16,7	15,5	9,33	-0,54	-0,51	-0,48	38,8	37,6	36,4	42,1	40,6	39,3
%	—	—	—	—	100	45,4	—	—	0%	0%	—	100	54,5	—	100	77,2

Vê-se pois, que, a molhagem é francamente possível dentro dele.

Quanto ao fato da crioscopia, acusar molhagem em 100% de suas determinações, explica-se por se ter partido de leites com um máximo de crioscopia de -0,56, mas no caso de se partir de um ponto crioscópico mais baixo, isto é, mais afastado de 0°, como foi encontrado em grande número de amostras de leites fornecidos à este Instituto para estudos, mesmo este índice deixaria de acusar.

A 10% de molhagem, verificamos quanto à densidade, que ela se poz em nível encontrado comumente em grande quantidade de leites que são aceitos como normais. A acidez a 5% de diluição, 100% das amostras não acusaram molhagem e a 10%, também 45,4% não acusaram.

As determinações de refração do soro-cálcico na primeira diluição, 100% não denunciaram a presença de água e a 10% ainda 54,5% procederam da mesma maneira.

Comparando-se a título de experiência o soro cloro-cálcico com o acético, verificamos que este, na primeira diluição, do mesmo modo que aquele, 100% das determinações não acusaram, enquanto que a 10%, 77,2%, muito mais do que o soro cloro-cálcico, deixaram de indicar a adição de água, considerando 39° Zeiss como mínimo de acordo com os autores.

CRÍTICA AO PADRÃO

Alem das dificuldades próprias que o leite oferece para conclusões quanto à sua integridade, o nosso padrão, numa desarticulação incrível, acresce outras derivadas da benevolência e exagero em algumas de suas características. Exemplifiquemos: os teores de gordura, o extrato seco desengordurado e em particular, a tolerância exagerada, quanto ao grau de refração do soro cloro-cálcico e o incomparável desacordo entre o mínimo de refração e a correspondência da densidade do mesmo soro.

Aqueles dois teores, gordura e extrato seco desengordurado, quando acusam molhagem, é porque ela já foi quasi diluviana.

E' por essa razão que não fizemos referências a esses dois índices nestas observações e apenas achamos que na reforma do nosso padrão, elas sejam impiedosamente elevados para que fiquem no mesmo nível dos outros modificados como veremos a seguir.

Observações escrupulosas feitas por nós, neste Instituto, vieram confirmar felizmente o que Ackermann nos mostra no quadro de correspondência entre a refração e densidade do mesmo soro.

Vê-se perfeitamente, nele, que o grau de refração correspondente ao mínimo de densidade do nosso padrão, 1,0260, é 39° Zeiss, quando o mesmo exige para mínimo, 36,5° cuja correspondência de densidade na tabela é 1,0235, densidade essa que como se verá na coluna seguinte, acusa molhagem de 11%.

Com relação à referência ao mínimo de refração do soro cloro-cálcico, servimo-nos ainda das observações feitas pelo Dr. Marcos Miglievich, químico chefe do Serviço de Fiscalização do Leite e Laticínios, do Departamento Nacional de Saude Pública, no qual faz notar que, partindo-se de uma refração de 39° Zeiss para um leite integral, as molhagens de 5, 10, 15 e 20%, abaixam a refração para 37,7° — 36,7 — 35,7° e 34,8°, o que está de acordo com as afirmativas de Ackermann e conosco em nosso quadro de molhagem.

Partindo de 38,8°, fomos a 36,4° com 10%, e iríamos a mais se tivéssemos partido de 39° como observou Dr. Marcos Miglievich.

Diante desta chocante contradição entre os dois mínimos referidos no padrão atual, concluímos que os mesmos não representam a realidade como característicos do leite.

Observações feitas por nós neste laboratório, com leites individuais, gentilmente fornecidos pelos Drs. Reveillon, chefe da X.^a Exposição de Animais, e Amancio Esquibel, diretor da divisão de leite, do Departamento de Industria Animal, leites de integridade insuspeita, verificamos que em diversos, a densidade do soro cloro-cálcio era de 1,0250 e raros acima de 1,0260. Dois deles atingiram 1,0280.

Se encontramos em leites desta natureza o mínimo de densidade igual a 1,0250, cujo correspondente em refração é 38° e que dá para esta densidade o limite entre a molhagem e o leite fraco, concluímos ser inaceitável 1,0260 para o mínimo, o que corresponde em refração a 39° o que é exagerado.

Coerentemente com o que temos observado, a refração do soro abaixo de 38° dá margem à molhagem. E' justo e lógico que este seja o mínimo admitido, e não absurdamente 36,5°.

Quanto ao mínimo de crioscopia referido pelo nosso padrão -0,54 achamos que apesar deste índice ter se revelado o mais eficiente na pesquisa da molhagem, ainda pode ser benevolente, se levarmos em conta o seguinte:

Nas amostras de leites individuais e de pequenas misturas que nos têm sido enviadas antes de sua entrega aos industriais, constatamos uma média de $-0,59^{\circ}$.

Ora, sabendo-se por cálculo, quanto de água este mínimo pode admitir com relação à esta média, aconselhamos que ele seja elevado para $-0,55$.

CONCLUSÃO

Dar parecer sobre a qualidade de um leite é uma tarefa difícil e complexa, segundo se trata de um leite padronizado ou somente considerado como alimento.

No caso deste, que é o mais interessante, mais estudado é também o que apresenta maior complicação.

Para se fazer juízo merecido sobre seu valor é preciso observações, estudos seguindo os indivíduos, as raças, os tratos, as estações, as lactações, etc.

Quanto aos padrões, não traduzem eles em grande maioria, a real integridade dos leites. O produto sendo variável em suas diversas modalidades como já vimos, o certo seria fazer com que o padrão representasse o seu verdadeiro valor.

Entretanto, não é isso que se verifica em grande parte das regiões dos países onde se padroniza o leite.

Concluir sobre a qualidade de um produto padronizado é muito fácil mas fazer-lhe justiça é difícil.

Em todas as partes do mundo o leite forma problemas. Entre nós eles são grandes, mas não insolúveis. Sugestões sobre sugestões podem ser apresentadas para sua solução. A mais acertada de todas seria, depois de meticolosos estudos como já referimos, organizar um padrão de acordo com o verdadeiro valor do nosso leite. Outra sugestão é a seguinte: Se de fato o leite coletivo não apresenta qualidades iguais ou pouco afastadas das do leite individual, como afirmam os industriais, seria oportuno classificar o leite em tipos correspondentes à sua integridade, isto é, dar a ele três padrões: um máximo, um médio e um mínimo, com seus respectivos valores comerciais evitando assim que, como atualmente acontece, um leite considerado bom, seja nivelado ao de um leite fraco (e porque não dizer molhado?).

E' permitir a molhagem limitada, mas é também reduzi-la pelo pouco lucro que pode oferecer.

TABELA DE ACKERMANN

Refracção em Zeiss a 17,5°C	Densidade a 15°C	Refracção em Zeiss 17,5°C	Densidade a 15°C	Água %	Refracção em Zeiss a 17,5°C	Densidade a 15°C	Água %	Refracção em Zeiss a 17,5°C	Densidade a 15°C	Água %
42,0	1,0290	39,2	1,0262	—	36,4	1,0234	—	33,6	1,0206	28
41,9	289	1	261	—	3	233	12	5	205	—
8	288	39,0	260	—	2	332	—	4	204	29
7	287	38,9	259	—	1	231	13	3	203	30
6	286	8	258	—	36,0	230	—	2	202	31
5	285	7	257	—	35,9	229	14	1	201	—
4	284	6	256	—	8	228	—	33,0	200	32
3	283	5	255	—	7	227	15	32,9	199	33
2	282	4	254	—	6	226	—	8	198	—
1	281	3	253	—	5	225	16	7	197	34
41,0	280	2	252	—	4	224	—	6	196	35
40,9	279	1	251	—	3	223	17	5	195	36
8	278	38,0	250	—	2	222	—	4	194	37
7	277	37,9	249	4	1	221	18	3	193	—
6	276	8	248	—	35,0	220	19	2	192	38
5	275	7	247	5	34,9	219	—	1	191	—
4	274	6	246	—	8	218	20	32,0	190	39
3	273	5	245	6	7	217	—	31,9	189	40
2	272	4	244	—	6	216	21	8	188	41
1	271	3	243	7	5	215	—	7	187	42
40,0	270	2	242	—	4	214	22	6	186	—
39,9	269	1	241	8	3	213	23	5	185	43
8	268	37,0	240	—	2	212	24	4	184	44
7	267	36,9	239	9	1	211	—	3	183	45
6	266	8	238	—	34,0	210	25	2	182	46
5	265	7	237	10	33,9	209	26	1	181	47
4	264	6	236	—	8	208	—	31,0	180	48
3	263	5	235	11	7	207	27	30,9	179	49
—	—	—	—	—	—	—	—	8	178	50

Se por acaso nenhuma das sugestões apresentadas possa resolver a questão, que se aproveite pois, o que o padrão atual tem de certo e se eleve o que está francamente de mãos dadas com a fraude e se corrija o que se acha desarticulado, para que as proporções da fraude fiquem mais reduzidas.

Se futuramente nos responsabilizarem pela elevação arbitrária do nosso padrão, quando ha leites que podem se apresentar com algumas características do antigo (atual), não nos impressionaremos com isso.

O nosso desengargo de consciência se firmará em que, se não fizemos a devida justiça a esta minoria de leites considerados fracos, pelo menos evitamos que a grande maioria de leites mais que integrais fossem reduzidos a fracos pela molhagem.

Um grande médico paulista, Dr. Luiz Pereira Barreto, já disse-ra que “a nossa defeza nacional dependia do valor nutritivo do nosso leite”.

Achamos oportuno dizer que já é hora de melhorar o nosso produto.