

BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS OU REFRIGERANTES

RUTH DE LIMA CORRÊA

Química do Instituto Adolfo Lutz

Sob o nome de bebidas não alcoólicas e refrigerantes consideramos gasosas, soda, limonadas, guaraná e semelhantes, isto é, bebidas não alcoólicas, artificiais, ou naturais, não fermentadas e distribuídas em recipientes fechados, de vidro. Por esse enunciado percebe-se que podem ser bebidas de diferentes qualidades e composições, mas que apresentam sistematicamente entre si pontos de contacto; assim é que essencialmente possuem uma certa quantidade de CO_2 , apresentam uma acidez maior ou menor e contêm quantidades variáveis de açúcares, sejam mono ou dissacarídeos, essências, etc..

Nas análises bromatológicas procedidas sobre tal tipo de bebidas, temos observado que muito frequentemente os resultados obtidos discordam grandemente daqueles que corresponderiam às fórmulas, mais ainda, entre amostras de uma mesma partida. Algumas destas diferenças podem ser explicáveis pelo próprio método de fabricação, que frequentemente é conduzido do seguinte modo: colocam-se em meias garrafas 40 a 60 cm^3 de xarope obtido pela dissolução em água, de açúcar de cana, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido fosfórico, essências, corantes, além de outras substâncias.

O frasco de meia garrafa é considerado normalmente como tendo volume de 333 cm^3 e é enchido com água saturada de CO_2 . Isto feito, tais recipientes já fechados devem sofrer um processo de esterilização, que no caso será a pasteurização.

Compreende-se facilmente que tal método rudimentar de fabricação justifica diferenças entre diversas amostras da mesma partida, diferenças estas que dependem, de um lado da precisão com que foi medido o xarope, de outro lado das variações de capacidade de cada recipiente.

Si, como vimos, a grande parte dos constituintes destas bebidas é colocada em cada recipiente, sob forma de pequena quantidade de xarope concentrado (média de 50 cm^3), é lógico que um pequeno erro na medida desta quantidade acarretará sensíveis di-

ferenças na diluição final. Citemos um exemplo: si a mistura final, isto é, a bebida já pronta para ser entregue ao consumo deve dosar o equivalente a 1% de ácidos cítrico-tartárico, em cada recipiente de 333 cm³, estariam compreendidas 3,33 gr. de cada ácido. Estas quantidades de ácidos calculadamente deveriam ser fornecidas suponhamos por 50 cm³ de xarope. Ora, si ao envez deste volume empregar-se em um caso 40 cm³ e em outro 60 cm³, os resultados seriam, respectivamente, 0,8% e 1,2%, para cada um dos ácidos. Vê-se, pois, que as diferenças entre duas amostras da mesma partida atingiriam porcentagens enormes, si o xarope foi muito concentrado. Entretanto, não é este o único fator que deve ser levado em linha de conta; outros, não menos importantes, apresentar-se-ão frequentemente, ora aumentando, ora diminuindo os valores encontrados pela análise:

1 — *Procedência da matéria prima* — São, principalmente, dois tipos diversos de circunstâncias que aquí interferem: em primeiro lugar as diferentes qualidades do mesmo produto, que pode apresentar porcentagens variadas de substâncias consideradas em estado de pureza; e, em segundo lugar, as falsificações que no momento atual vêm assumindo maior importância, dada a impossibilidade de importação regular.

2 — *Fermentações* — Embora, como dissemos de início, estas bebidas não devam ser fermentadas, pela sua própria constituição representam elas um adequado meio de cultura para certos microorganismos de fermentação e, assim, tal processo pode ocorrer, principalmente si houver maior intervalo de tempo entre a preparação de mistura e sua esterilização. Acresce ainda que a contaminação pode ser realizada depois do processo de pasteurização.

3 — *Manipulação defeituosa* — Este item tem sua justificativa baseada não nas deficiências de aparelhagem, senão principalmente na ignorância de alguns produtores.

Os comentários anteriormente feitos a propósito da quantidade de xarope a ser empregada por unidade do produto pronto cabem dentro deste parágrafo. Ajunte-se ainda que uma fase delicada do método de preparação é representada pela esterilização, visto depender do tempo de aquecimento, da sua intensidade, da rapidez do resfriamento, etc., enfim, de um conjunto de causas que, quando não completamente satisfeitas, trariam possibilidades ao desenvolvimento de microorganismos que podem destruir este ou aquele componente da mistura. É claro que quando o microorga-

nismo é de natureza a atacar preferencialmente os ácidos presentes, ocorrerá, fatalmente, uma queda da acidez, enquanto que subirá o teor em ácidos si houver fermentação dos açúcares.

4 — *Potabilidade da água empregada* — A água é o componente quantitativamente mais importante na preparação das bebidas ou refrigerantes. É evidente a necessidade da perfeita potabilidade da água empregada para obtenção de um produto bromatologicamente perfeito. Infelizmente não é isto o que ocorre em uma grande porcentagem de casos; não é raro que a água que se destina a tais tipos de bebidas, principalmente no Interior, seja obtida de poços superficiais abertos em condições precárias de técnica, muitas vezes ao lado de fonte de contaminação.

Daí apresentar-se esta água contaminada por microorganismos ou por substâncias químicas indesejáveis, como sejam nitratos, substâncias orgânicas diversas, compostos de amônia, etc..

Damos abaixo um quadro com os resultados de análises por nós procedidas em várias águas procedentes do Interior do Estado.

Estas águas são todas destinadas à alimentação e, como se vê, devem ser consideradas, sinão impróprias para o consumo, pelo menos suspeitas de poder ocasionar danos mais ou menos graves a quem as ingerir. É sabido que a presença ou ausência de substâncias orgânicas ou minerais, como nitritos, nitratos, etc. na água não quer dizer que esta água esteja contaminada com germes patogênicos. Entretanto, é bem verdade que a presença de tais substâncias na água é um índice de contaminação microbiana que pode, de um momento para outro, construir perigo iminente.

Nestas condições é evidente que é de importância primordial a perfeita potabilidade da água que vai servir de matéria prima na fabricação de bebidas ou refrigerantes.

Vejamos um exemplo:

Há pouco tempo foram requeridas diversas análises prévias de bebidas de várias procedências, tendo-se constatado quantidades apreciáveis de sujidades, nitratos e turvação. Ora, tais impurezas dificilmente poderiam correr por conta de outras matérias primas que não a água. Solicitou, então, o Instituto Adolfo Lutz amostras nas águas empregadas na fabricação dessas bebidas. Tivemos assim a oportunidade de constatar na amostra de água que nos foi remetida a confirmação de nossa suspeita: Tratava-se realmente de água de poço francamente contaminada.

Ora, no preparo das bebidas não alcoólicas, não se empregam matérias primas que contenham nitratos e, nestas condições, a presença de nitratos em tais bebidas somente pode correr por conta da água empregada na fabricação. Assim sendo, é indispensável que nas análises de bebidas não alcoólicas seja efetuada a determinação da quantidade de nitratos. Verificado que a bebidas contem mais de 0,002 gr. de nitratos por 1.000 cm³ (limite aceito para a potabilidade da água), deve o produto ser considerado impróprio para o consumo.

Damos a seguir alguns resultados de análises de águas por nós procedidas (Quadro n.º 1).

QUADRO I

RESULTADOS PARCIAIS DE ANÁLISES POR NÓS PROCEDIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PROCEDENTES DO INTERIOR DO ESTADO

Procedência da amostra	Oxigênio consumi- do em meio ácido	Cloretos em cloro	Resíduo seco a + de 120°C	Resíduo mi- neral fixo	Perda pela calcinação	Nitrogênio amomiacal	Nitrogênio nitroso	Nitrogênio nitroso
ÁGUAS DE FONTE								
Fonte Saude - Piracicaba..	1,2	10,36	146,4	80,8	65,6	ausência	ausência	10,4
Fonte São Jorge - Socorro	0,4	6,39	109,4	95,4	14,0	ausência	ausência	3,71
Fonte em Sorocaba.....	0,88	3,55	48,0	38,4	9,6	reação positiva	ausência	1,365
Fonte em Jacareí.....	0,88	1,13	92,0	76,0	16,0	ausência	ausência	5,2
Fonte Saude - Piracicaba.1	1,20	10,36	146,4	80,8	65,6	ausência	ausência	10,4
Fonte São Jorge - Socorro	0,40	6,39	109,4	54,4	14,0	ausência	ausência	3,71
ÁGUAS DE POÇO								
Ibirá.....	0,88	1,42	56,0	42,0	14,0	ausência	ausência	0,88
Pindorama.....	0,48	12,78	263,2	165,6	97,6	ausência	ausência	26,0
Vila Bertoga.....	1,28	2,27	56,4	40,0	16,4	ausência	ausência	1,99
Itaquera.....	1,92	9,51	46,4	30,0	16,0	ausência	ausência	1,23
São Caetano.....	1,28	40,82	274,4	244,4	30,4	positiva	ausência	33,33
Freguezia do O.....	5,52	1,27	24,8	16,8	8,0	ausência	ausência	vestígios
Indianópolis.....	2,48	19,52	—	—	—	francamente positiva	francamente positiva	26,0
Água Fria.....	4,8	4,40	46,16	41,44	4,7	positiva	positiva	1,19
Vila M. Rosa.....	0,88	7,10	69,6	54,4	15,2	ausência	ausência	5,2
ÁGUAS DE NASCENTE								
Fernão Dias.....	0,72	6,39	27,0	19,2	7,8	ausência	ausência	8,65
Santos.....	0,7	23,4	120,0	89,2	31,6	ausência	ausência	3,25
Campinas.....	0,64	1,84	52,8	44,0	8,0	ausência	ausência	1,99
Pirassununga.....	0,80	1,42	36,0	26,4	9,6	ausência	ausência	traços
Ribeirão Preto.....	0,48	7,10	70,4	46,4	24,0	ausência	ausência	8,65
Faz. Ponte Matão.....	3,28	1,56	20,8	14,4	6,4	ausência	ausência	0,44
Tremembé.....	0,64	2,55	40,8	28,8	12,8	ausência	ausência	0,74
Tremembé.....	0,32	13,06	66,4	44,0	2,14	ausência	ausência	2,21
ÁGUA DE ABASTECI- MENTO								
Monte Azul.....	1,20	5,68	104,0	72,0	32,8	ausência	ausência	13,0
ÁGUA PARA PREPA- RAR BEBIDAS								
Tupan.....	3,60	3,19	24,8	18,0	6,8	ausência	ausência	3,63

As cifras grifadas representam quantidades que ultrapassam os limites admitidos para as águas potáveis.

QUADRO II

PROVA DE RECUPERAÇÃO DOS ACIDOS CITRICO-TARTARICO												
Condições em que foram realizadas as determinações	Solução A ácido citrico		Solução B ácido tartárico		Solução C volumes iguais R+B		Solução D 250 cc. sol. C + 25 grs. de açúcar		Solução E 250 cc. sol. F + 25 grs. de açúcar		Solução E 250 cc. sol. B + 25 grs. de açúcar	
	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0	Quantidade teórica 0/0	Quantidade encontrada 0/0
Solução não fervida	1,000	1,022	1,000	0,952	1,000	0,994	1,000	0,938	1,000	0,966	1,000	0,889
Solução fervida 1 hora	1,000	1,022	1,000	1,952	1,000	0,994	1,000	0,938	1,000	0,939	1,000	0,889
Solução fervida 4 horas	1,000	1,008	1,000	0,952	1,000	0,994	1,000	0,938	1,000	0,952	1,000	0,882

Feitas estas ligeiras considerações sobre as bebidas não alcoólicas ou refrigerantes, vamos abordar a questão da dosagem dos ácidos cítrico-tartárico, componentes obrigatórios da maioria destas bebidas.

Os métodos por nós empregados para proceder as determinações quantitativas dos ácidos cítrico-tartárico são os oficialmente adotados pelos laboratórios bromatológicos de quasi todo o mundo.

Não havendo processo específico para a separação quantitativa desses dois ácidos, forçoso é o procedimento indireto, preconizado pelo método em apreço que é o seguinte:

Toma-se um volume conhecido de amostra, junta-se fenolftaleína como indicador e titula-se pelo Na OH. Calcula-se a acidez percentual em soluto normal. O número de centímetros cúbicos de soluto normal por cento, multiplicado por 0,07 dá o peso do ácido expresso em ácido cítrico.

Dada a discordância, por vezes verificada, entre os dados encontrados pela análise e os que deveriam ser obtidos de acordo com as fórmulas apresentadas, resolvemos verificar a exatidão desse método, realizando a prova de recuperação em soluções por nós cuidadosamente preparadas.

Como a maneira de preparar essas bebidas varia, segundo o fabricante, e, sabendo-se que há produtores que na fabricação de

tais bebidas costumam juntar o açúcar antes de completar o volume e outros o fazem depois, resolvemos preparar as soluções seguintes:

- 1 — Solução A — 10 gr. de ácido cítrico elevado em 1.000 cm³ de H₂O
- 2 — Solução B — 10 gr. de ácido tartárico elevado em 1.000 cm³ de H₂O
- 3 — Solução C — 250 cm³ de solução A + 250 cm³ de solução B
- 4 — Solução D — 250 cm³ de solução C + 25 gr. de sacarose (volume final 280 cm³)
- 5 — Solução E — 250 cm³ de solução A + 25 gr. de sacarose (volume final 280 cm³)
- 6 — Solução F — 250 cm³ de solução B + 25 gr. de sacarose (volume final 280 cm³).

Ora, é claro que o açúcar aumentando o volume alterará as porcentagens dos constituintes da solução, diminuindo-as. Fácil seria, pela quantidade de açúcar juntado a determinado volume de solução, calcular qual a baixa da concentração, em função do aumento do volume. Entretanto, preferimos realizar determinação experimental.

O quadro n.º 2 * mostra não só que os dados analíticos se aproximam sensivelmente das quantidades teóricas, como também que a junção do açúcar depois de feita a solução diminui a porcentagem dos ácidos cítrico-tartárico, como era de esperar.

Pelos resultados acima, constata-se facilmente que o método por nós empregado, si não é de exatidão absoluta, os resultados que ele nos oferece são bastante aproximados da realidade, considerando a acidez total. Entretanto, isto não impede que os estudiosos procurem outros de maior exatidão, tornando praticável a dosagem desses ácidos em separado. É também oportuno lembrar que esse método pode ser seguido somente quando não houver mistura de outros ácidos, ou, havendo, será necessário dosá-lo em separado, fazendo em seguida a dedução da acidez correspondente.

Uma vez que o açúcar de cana é largamente empregado no fabrico dessas bebidas não alcoólicas e que no preparo das nossas soluções testemunhas usamos também este composto, achamos que

seria interessante acompanhar a hidrólise que ele sofre em presença dos ácidos cítrico-tartárico.

Verificamos que nas soluções recentes e não aquecidas não há, praticamente, transformação dos glicídios não redutores em redutores, mas à medida que a solução envelhece a transformação se dá quantitativamente. À temperatura de ebulição o desdobramento da sacarose é completado no espaço de uma hora.

Verificamos ainda que esta reação de desdobramento não provoca praticamente nenhuma alteração na acidez total, nem nos ácidos dosados volumetricamente pelo atual processo. Convém frisar que essas transformações do açúcar tanto se faz processar pelo aquecimento como pelo tempo, não afetando os teores dos ácidos cítrico-tartárico contidos nos produtos, a menos que haja, como dissemos, uma interferência biológica estranha, como fermentações, etc..

Assim também o gás carbônico empregado está excluído na apreciação da acidez, porquanto é eliminado anteriormente pela agitação ou aquecimento do produto.

CONCLUSÃO

Do exposto é lícito concluir que certa quantidade das bebidas e refrigerantes distribuídas no nosso mercado carece de técnica perfeita de fabricação e não apresenta a constituição química declarada nas fórmulas; essas divergências são devidas a vários fatores, entre os quais se devem salientar então:

- a) o grau de pureza da matéria prima;
- b) as possibilidades de fermentações indesejáveis;
- c) carência de conhecimentos técnicos por parte de fabricantes;
- d) impropriedade bromatológica da água utilizada.

Neste último particular seria de se aconselhar que a amostra da bebida, nos casos de análises prévias, deve ser acompanhada de amostra de água a ser utilizada. A amostra da água deve ser colhida por técnico especializado.