

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO MÉDIO DE CÁLCIO, FERRO E COBRE EM CERVEJAS CONSUMIDAS EM SANTA MARIA *

Determination of the average content of calcium, iron and copper in beers sold at Santa Maria.

*** Carlos Eugênio Daut
*** Jaime de Paula Almeida
*** Lila E. Vanta Apreu
*** Marco A. R. de Brum

RESUMO

Dezoito (18) garrafas de cervejas de tres diferentes marcas foram adquiridas no comércio. Efetuaram-se duzentas e setenta (270) análises para cobre, ferro e cálcio. O valor médio para Cobre, Ferro e Cálcio foram respectivamente: 0,488 - 0,670 - 0,656 mg/l; 1,073 - 1,001 - 1,119 mg/l; e 41,457 - 42,551 - 30,701 mg/l. Analisou-se estatisticamente os resultados e fez-se a comparação pelo Teste t.

SUMMARY

Three different brands and eighteen bottles of beer were bought. Two hundred and seventy analyses for copper, iron and calcium were made. The average value for copper, iron and calcium were respectively: 0,488 - 0,670 - 0,656 mg/l; 1,073 - 1,001 - 1,119 mg/l; and 41,457 - 42,551 - 30,701 mg/l. The coefficient of variation and statistical data (t-Test) were done.

1 — INTRODUÇÃO

Entre os minerais presentes na cerveja e que podem causar alterações, encontram-se o ferro, o cobre e o cálcio.

Um dos problemas que sempre existiu foi a dificuldade para caracterizar e quantificar rapidamente o teor de certos elementos minerais em bebidas alcoólicas. Entretanto, com advento da espectrofotometria da absorção atômica, estas dificuldades desapareceram sendo obtidos resultados com micro quantidades de ferro e cobre.

WEYH et alii (7), afirmaram que os teores de ferro e cobre tem diminuído sensivelmente daqueles reportados até 1960 e citaram como exemplo que enquanto em 1960 foram achados valores de 0,2 e 0,1 mg de cobre por litro, em 1968 80% das 56 cervejas analisadas tiveram um conteúdo de cobre inferior a 0,2 mg/l. Concluíram dizendo que esta grande diferença deve ser em grande parte, devida aos diferentes métodos de quantificação.

VOGT (5), investigou as diferentes fontes de ferro em cervejas, sendo estudadas a água adicionada à cerveja, malta, lúpulo, bem como os agregados adicionados ao malte. Para as cervejas alemãs foram encontrados teores de ferro que variaram de 0,02 - 0,68 mg/l, enquanto que para as estrangeiras (procedência não assinalada), os teores variaram de 0,06 - 0,38 mg Fe/l. O método utilizado para a análise foi de espectrofotometria a 510 nm.

* Trabalho subvencionado pelo CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa).

** Docentes do Departamento de Tecnologia Alimentar do Centro de Ciências Rurais da UFSM, Santa Maria, RS.

VOERKELIUS (4) determinou o teor de ferro em cervejas pelo método da O-fenantrolina. Os valores médios e máximos achados foram: cerveja clara 0,07 - 0,24 mg/l; cerveja especial 0,10 - 0,28 mg/l e cerveja de trigo 0,16 - 0,24 mg/l. Afirmou que valores acima de trinta (30) mg/l podem ser considerados como oriundos de processamento defeituoso, sendo o ferro neste caso introduzido nas cervejas através dos recipientes, equipamentos, água ou kieselhur.

WEINER & LEONARD (6) determinaram alguns metais em cervejas e vinhos, usando espectrofotômetro de absorção atômica e apesar de não citarem os teores de cobre em cervejas, afirmaram que os teores encontrados em vinhos (5,26 e 9,16 mg/l), foram muito mais altos que aqueles encontrados em cervejas. Quanto aos teores de cobre encontrados em vinhos (0,72 - 0,74 mg/l) não fizeram comentários, o que presume-se que encontraram resultados semelhantes em cervejas.

MONTES (2) reportou que as substâncias minerais presentes na cerveja atingiram um nível de 0,3% aproximadamente.

A finalidade do presente trabalho foi determinar os teores de cobre, ferro e cálcio por espectrofotometria de absorção atômica para assim termos uma idéia dos teores médios destes elementos em cervejas consumidas na cidade de Santa Maria.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1 — MATERIAL

As três marcas de cervejas utilizadas neste trabalho foram adquiridas no comércio da cidade de Santa Maria, RS.

2.1. — MÉTODOS

Para as determinações foi usado o espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin-Elmer, modelo 303. Os comprimentos de onda para cobre, ferro e cálcio foram respectivamente: 327,6A°, 372,3A° e 211,8A°.

De cada marca de cerveja foram adquiridas 6 (seis) garrafas. De cada garrafa foram feitas cinco (5) alíquotas. No total foram analisadas, portanto, três marcas (3) diferentes de cervejas com noventa (90) alíquotas para cada um dos três metais analisados.

O método utilizado para a elaboração das alíquotas foi o apreçoado por FREY (1), sendo modificado apenas em dois aspectos:

- a) — adição de uma solução de 0,5% de óxido de lantânio a todas as alíquotas, bem como ao branco e aos padrões.
- b) — o dióxido de carbono ao invés de ser eliminado por uma simples filtração, foi retirado da cerveja através de um leve aquecimento em banho-maria sem posterior aeração e filtração.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I nos mostra o teor médio de cobre, ferro e cálcio das três cervejas analisadas, bem como os limites de confiança e o coeficiente de variação para cada elemento individual dentro de cada marca de cerveja.

TABELA I

CONTEUDO MÉDIO DE COBRE, FERRO E CÁLCIO (mg/l) COM OS RESPECTIVOS LIMITES DE CONFIANÇA (NÍVEL 1%) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO.

MINERAIS	CERVEJAS	MÉDIA	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO
COBRE	A	0,488 + 0,044	17,8%
	B	0,870 + 0,033	9,8%
	C	0,656 + 0,044	13,2%
FERRO	A	1,073 + 0,055	10,4%
	B	1,001 + 0,030	6,0%
	C	1,119 + 0,044	7,8%
CÁLCIO	A	41,457 + 0,612	2,9%
	B	42,551 + 0,948	4,4%
	C	30,701 + 0,523	3,4%

TABELA II

Significância pelo t-Teste (1%) entre as três (3) cervejas analisadas (+).

COBRE	Cerveja A e Cerveja B	T	9,1737	Significativo
	Cerveja A e Cerveja C	T	7,5144	Significativo
	Cerveja B e Cerveja C	T	0,6764	Não significativo
FERRO	Cerveja A e Cerveja B	T	3,1097	Significativo
	Cerveja A e Cerveja C	T	1,7841	Não significativo
	Cerveja B e Cerveja C	T	6,1047	Significativo
CÁLCIO	Cerveja A e Cerveja B	T	2,6726	Significativo
	Cerveja A e Cerveja C	T	36,7946	Significativo
	Cerveja B e Cerveja C	T	30,1717	Significativo

(+) — T calculado com 58 graus de liberdade.

POTTER (3) relatou que a quantidade normal de cobre em cerveja está mais ou menos dentro dos limites de 0,245 mg/l, da mesma maneira, WEYH et alii (7) acharam o teor de 0,36 mg/l como sendo o mais alto encontrado em cervejas. Se por um lado os valores de cobre achados na Tabela I são mais altos que os acima mencionados devemos salientar que as diferenças são mínimas. Devemos salientar também a importância deste mineral como um fator na degustação. Sendo que tal importância se faz sentir apenas em quantidades superiores a 5 mg/l o que não é o nosso caso.

Quantidades acima de 1 mg de Cu/l indicam que o m^osto (cevada, lúpulo etc.) tenha alto conteúdo em cobre ou que a cerveja tenha tido contato com o mesmo. Quanto ao primeiro parece que muito pouco de cobre presente no m^osto permanece na cerveja e quanto ao segundo, existe uma grande preocupação nos dias de hoje para eliminação na cervejarias, de todo o equipamento à base de cobre. No entanto, sempre que existir cobre em excesso dentro de uma cerveja podemos dizer que primariamente é devido a contaminação. Esta pode ser uma das razões que explicariam os teores mais elevados de cobre achados neste trabalho, ou seja, um pequeno contato com recipientes ou tubulações construídas à base de cobre.

Os teores de ferro (1,073 mg/l; 1,001 mg/l e 1,119 mg/l) achados neste trabalho são também superiores àqueles citados pela literatura. POTTER (3) cita 0,175 mg Fe/l, VOGT (5) 0,02 — 0,68 mg Fe/l para cervejas alemãs e 0,06 — 0,38 mg Fe/l para cervejas estrangeiras (não específica quais) e VOERKELIUS (4) cita 0,28 mg Fe/l como máximo achado numa série de análises.

As mesmas razões aplicadas anteriormente com o cobre, podem ser aplicadas aqui, saltentando entretanto que apesar da contaminação através do contato da cerveja com o equipamento continuar como fonte primária do excesso do ferro, uma outra origem para a presença em excesso deste elemento deve ser citada, qual seja a do contato da terra com a matéria prima que constitui a cerveja. Quanto a possibilidade de alterações (Casses) que poderiam advir do ferro quanto do cobre, parece-nos que as quantidades achadas neste trabalho podem ser consideradas seguras porque é difficilimo a ocorrência destas Casses (principalmente a f^{er}rica) com quantidades inferiores a 5 mg Fe/l ou a cúprica com quantidades inferiores a 1 mg Cu/l. Apesar de que em vinhos esta Cassé pode ocorrer em quantidades bem mais inferiores.

O cálcio presente em cervejas é derivado principalmente da água adicionada à mesma. Outras fontes da presença do mesmo podem ser creditadas ao solo, à adição de gesso, tanques de concreto não tratados, filtros e agentes de clarificação. Os resultados expressos na Tabela I (41,457 mg/l, 42,551 mg/l e 30,701 mg/l), mostram uma diferença razoável entre a cerveja C e as cervejas A e B concernente ao conteúdo de cálcio. Se esta diferença é devida à água utilizada ou aos processos de fabricação, não podemos afirmar no momento. Devido talvez à pouca importância do cálcio e principalmente as variadas condições de obtenção do mesmo, não encontramos na literatura compulsada, dados para compararmos com os resultados aqui obtidos. Os coeficientes de variação estão expressos também na Tabela I, sendo que globalmente ele é igual a 8,4%.

A Tabela II nos dá a significância pelo t- Teste (1%) com 58 graus de liberdade, entre as três cervejas analisadas. Observando à mesma vemos que apenas quando comparando para cobre as cervejas B e C e para ferro as cervejas A e C não houve significância ao nível de 1%.

4 — CONCLUSÕES

- 1 — Que os teores de ferro e cobre foram superiores aos encontrados na literatura.
- 2 — Que os resultados obtidos para o cálcio nas três cervejas, mostraram diferenças significativas pelo t- Teste ao nível de 1%, provavelmente devido às diferentes origens das águas utilizadas na fabricação das mesmas.

- 3 — Que os teores de Ferro encontrados não apresentam a possibilidade de provocar a formação de Casse férrica.

AGRADECIMENTO:

Os autores agradecem ao Prof. Valduino Stefanel pela colaboração prestada na elaboração dos testes estatísticos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — FREY, W. — The determination of Copper, Iron, Calcium, Sodium and Potassium in Beer by Atomic Absorption Spectrophotometry; **Atomic Absorption Newsletter**. 3 (10): 127-128, 1964.
- 2 — MONTES, A. L. — **Bromatologia**. Editorial Universitária de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 1966, 531 p.
- 3 — POTTER, N. N. — **Food Science**. Avi Publishing C., Westport, Connecticut, 1968, p: 653.
- 4 — VOERKELIUS, G. A. — Iron Content of Bottled Beer, its effects and some factors leading to increased values. Apud in **Chem. Abstract**. 74: 123654 b.
- 5 — VOGT, E. — Iron in Beer. Apud in **Chem. Abstract**. 72: 99106 k.
- 6 — WEINER, J. P. & LEONARD, T. — Determination of metal in Beer and Wine by atomic absorption spectrophotometry. **J. Inst. Brew** 75: (2): 195-199, 1969.
- 7 — WEYH, H., Hagen, W. & PECK, U. — Determination of Copper and Iron in Beer. **Brauwissenschaft** 21 (12): 472-479, 1968.