



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 93350 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

A23L002/38 A

A23L002/56 B

A23L002/60 B

A23L001/236 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1990.03.06	(73) <i>Titular(es):</i> PFIZER INC. 235 EAST 42ND STREET NEW YORK, N.Y. 10017 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1989.03.08 US 320684	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.11.07	(72) <i>Inventor(es):</i> RAYMOND CHARLES GLOWAKY US CONSTANTINE SKLAVOUNOS US ANIBAL TORRES US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/95 1995.11.20	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT
(54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO PARA EVITAR A PERDA DE AROMA EM CERTAS BEBIDAS ADOÇADAS COM ALITAMO	
(57) <i>Resumo:</i>	

[Fig.]

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 93.350

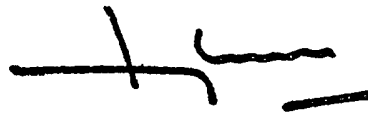
NOME: PFIZER INC.

EPIGRAFE: "PROCESSO PARA EVITAR A PERDA DE AROMA
EM CERTAS BEBIDAS ADOÇADAS COM ALITAMO"

INVENTORES: Raymond Charles Glowaky; Constantine
Sklavounous e Anibal Torres

**Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo
4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.**

8 de Março de 1989 sob o No.320.684 nos Estados Unidos
da América do Norte



MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para evitar a perda de aroma em bebidas adoçadas com alitamo. De acordo com o processo do invento o aroma das bebidas com um pH inferior a 4,0, as quais foram adoçadas artificialmente com alitamo, é estabilizado através da formulação das bebidas com ácido edético ou com um seu sal aceitável do ponto de vista alimentar.

=====

PFIZER INC.,

"PROCESSO PARA EVITAR A PERDA DE AROMA EM CERTAS BEBIDAS
ADOÇADAS COM ALITAMO"

O presente invento é dirigido às bebidas adoçadas com alitamo, particularmente, bebidas carbonatadas, que têm um pH inferior a 4,0, em que a perda gradual de aroma foi evitada ou minimizada ao formular-se a bebida com ácido edético ou um seu sal catiônico aceitável do ponto de vista alimentar; e ao método de evitar ou minimizar a perda gradual de aroma nas bebidas referidas.

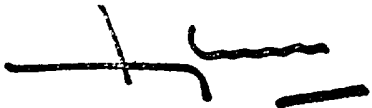
Alitamo é o nome genérico pelo qual é designado 3-(L-aspartil-D-alaninamido)-2,2,4,4-tetrametiltietano), um agente adoçante artificial, primeiramente descrito por Brennan et al., Patente dos E.U. 4.411.925. No campo das bebidas adoçadas artificialmente, a retenção da doçura e do aroma original quando em armazenamento, são de extrema importância. O consumidor cria uma preferência pelo aroma particular de uma bebida concreta e encontrará frequentemente qualquer desvio perceptível naquele aroma inaceitável. O alitamo satisfaz muito bem, o primeiro destes critérios, a retenção da doçura. Todavia, fizemos agora um teste altamente sensível a nível de sabor com um painel de "aprova-do/reprovado", que demonstra que em certas bebidas ácidas comerciais ou do tipo comercial (tendo um pH inferior a 4), as quais foram adoçadas com alitamo, existe uma perda gradual de aroma dependente da temperatura/tempo, detectado pelo aroma depois do armazenamento (em geral, a temperaturas elevadas para acelerar os efeitos das condições de armazenamento normais). Embora tal perda gradual de aroma não seja encontrada em todas as bebidas ácidas adoçadas com alitamo, é detectado em algumas bebidas adoçadas com alitamo, aromatizadas com citrinos e carbonatadas, e com frequência particularmente elevada em bebidas adoçadas com alitamo e coradas com caramelo.

A natureza da perda do aroma é desconhecida. Isto, apesar dos muitos esforços para detectar e identificar materiais que sejam responsáveis pela perda de



aroma, empregando os métodos analíticos mais sensíveis e modernos. Os nossos estudos sugeriram que a presente perda de aroma está associada, pelo menos, em parte, aos componentes corantes de caramelo, e aos vários ácidos orgânicos (em particular, aqueles que são associadas com fruta). Contudo, para uma pequena parte da reformulação total com alterações consequentes na aparência ou no sabor, o que, em geral, seria inaceitável para as preferências existentes do consumidor, não existia uma maneira óbvia de evitar a perda gradual de aroma nestas bebidas particulares adoçadas com alitamo.

Felizmente, descobrimos agora que a perda de aroma nestas bebidas pode, em geral, ser evitada ou substancialmente reduzida (ou seja, qualquer alteração perceptível no aroma durante o armazenamento, o qual esteja associado com o alitamo utilizado como agente adoçante, pode ser completa ou parcialmente ultrapassada) ao formular-se a bebida com ácido edético ou um seu sal catiónico aceitável do ponto de vista alimentar. Foi descoberta apenas uma única bebida comercial, carbonatada, que, quando adoçada com alitamo, não se manteve estável em relação à perda gradual de aroma por EDTA (Exemplo 2, Bebida 1). Descobriu-se que esta bebida continha um nível elevado de ferro que não é habitual, e sem dúvida, quando o ferro foi deliberadamente adicionado a uma bebida semelhante numa experiência separada (Exemplo 4), foi observado um fracasso semelhante de EDTA para evitar a perda gradual de aroma. Esta observação pode ser interpretada como sendo evidente que a estabilização por EDTA envolve a quelação simples do ferro. Todavia, ao contrário do que seria de esperar para um mecanismo de quelação simples, um aumento correspondente no nível de EDTA não contrariou o efeito (Exemplo 2).



Os casos em que os níveis elevados de ferro não-habituais levam à perda gradual de aroma em bebidas carbonatadas, o emprego de EDTA em conjunção com níveis de ferro reduzidos deve ultrapassar o problema sem efeito significativo no aroma aceite pelo consumidor das bebidas. Foi descoberto que o ácido edético tem uso prévio em certas bebidas como sequestrante. Por exemplo, o ácido edético tem sido utilizado na cerveja para evitar "a efusão" ("gushing") ou a "violência" ("wildness") provocados pelos metais residuais, para eliminar o sabor adstringente da cerveja que foi tratada com sais de zinco, e para evitar a "neblina de refrigeração brusca" ("chill haze") por neutralização do efeito inibidor do cobre sobre as enzimas proteolíticas; e no leite para ultrapassar a perda de aroma resultante do cobre residual e para controlar a coagulação do leite ao calor utilizado no fabrico de confeitos. Ver CRC Handbook of food Additive, 2ª Ed., Volume 1, T.E. Furia, editor, CRC Press, Inc. Cleveland, 1972, p.p. 285-287. É altamente duvidoso que o ácido edético esteja a funcionar simplesmente como agente sequestrante no presente invento, uma vez que nem o citrato nem o fosfato, que são também agentes sequestrantes e são normalmente encontrados em bebidas carbonatadas, são eficientes ao evitar a perda gradual de aroma associados ao emprego de alitamo, como um adoçante artificial.

O presente invento abarca um método para evitar ou reduzir substancialmente a perda gradual de aroma dependente da temperatura/tempo numa bebida tendo um pH menor do que 4,0 e que foi adoçada com alitamo ou um sal de adição de ácido aceitável do ponto de vista alimentar ou um seu sal catiónico, o qual compreende a incorporação na bebida referida de uma quantidade de ácido edético ou de um seu sal catiónico aceitável do ponto de vista alimentar, para evitar ou reduzir a perda de aroma. O presente invento tem um valor particular quando o alitamo é incorporado na

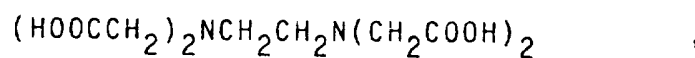
bebida na sua forma anfotérica, e o ácido edético, para facilitar a dissolução, é incorporado na bebida na forma do seu sal dissódico ou do seu sal dissódio de cálcio.

Este método tem um emprego preferido em bebidas carbonatadas, especialmente, aquelas que são aromatizadas com citrinos ou são coradas com caramelo e são aromatizadas com cola.

O presente invento também é dirigido às bebidas que foram estabilizadas por este método.

O presente invento é facilmente levado a cabo. As bebidas adoçadas com alitamo que, de maneira diferente, perderiam aroma no armazenamento, são simplesmente formuladas utilizando ácido edético ou, de preferencia, para facilitar a dissolução, um seu sal catiónico aceitável do ponto de vista alimentar, a um nível na gama de 10-50 ppm.

O ácido edético é o nome principal dado por Merck Index, 10ª Ed., monografic No. 3490, Merck & Co., INC., Rahway, NY, 1983, p. 508 ao aminoácido de fórmula



também conhecido por ácido etilenodiaminatetracético ou EDTA. O ácido edético e os seus sais, por exemplo, edetato de dissódio de cálcio, edetato de dissódio, edetato de trissódio e dihidrato de edetato de dipotássio são bem conhecidos como agentes sequestrantes (de quelação) e estão, em geral, comercialmente disponíveis num grau adequado para utilizar como um aditivo alimentar.

Os exemplos que se seguem são apresentados a título ilustrativo e não têm a finalidade de limitar este invento, do qual são possíveis muitas variações dentro do seu âmbito e espirito.

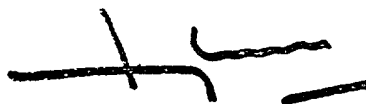
EXEMPLO 1

Evitar a perda de aroma em bebidas comerciais, dietéticas, carbonatadas, adoçadas com alitamo

As bebidas comerciais carbonatadas foram adquiridas nos armazéns da mercearia local. Foram transferidas para garrafas de vidro, foi adicionado alitamo até meio das garrafas a um nível de 45 ppm e estas amostras foram, em seguida, armazenadas sem qualquer perturbação em incubadoras a 37°C até à avaliação tabelada.

Na altura apropriada do teste, as amostras "com alitamo" e "sem alitamo" foram removidas das incubadoras, arrefecidas até cerca de 5°C e foram avaliadas organoleticamente (aroma) tendo em conta as diferenças no aroma.

Na avaliação, os produtos listados que foram experimentados, foram submetidos a uma escolha forçada, ao "triangle difference test" conforme está descrito no "Manual on Sensory Testing Methods" Publicação ASTM 434, 1968, pp. 24-29. O número de identificação correctas requerido para uma expressão de 95% foi retirado da publicação ASTM, Quadro 5, p. 68. Foram empregues, como normalmente acontece, 12 produtos listados, requerendo, deste modo, 8 ou mais identificações correctas da amostra desaparelhada para uma classificação de "reprovado", indicando uma diferença de aroma estatisticamente perceptível imputável ao alitamo.



Se fôr detectada uma diferença de aroma estatisticamente significativa, o teste é repetido com 16 ppm do edetato de sódio adicionado a todas as amostras antes da incubação a 37°C.

O Quadro 1 sumariza os ingredientes rotulados para as várias bebidas dietéticas carbonatadas e comerciais, utilizadas nos estudos presentes.

O Quadro 2 descreve os resultados do tratamento com EDTA de uma variedade de bebidas carbonatadas. Em todos os casos em que foi observado uma diferença de aroma, descobriu-se que o EDTA evitou a perda gradual de aroma na bebida.

Quadro 1

Ingredientes rotulados de várias bebidas dietéticas, carbonatadas

Bebida:(ver texto):	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
Água carbonatada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Corante de caramelo	x	x	x	x						x
Aspartame	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Sacarina de sódio				x						
Ácido fosfórico	x	x	x							
Fosfato de monossódio			x							
Benzoato de potássio	x	x			x	x	x			
Benzoato de sódio			x	x				x	x	x
Sorbato de potássio						x		x		
Ácido cítrico	x	x			x	x	x	x	x	
Citrato de sódio				x					x	
Citrato de potássio							x			
Caféina	x	x	x							
Aromatizantes naturais	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Sumo de citrino					x					
Óleo de citrino					x					
Laranja									x	
Aromatizantes artificiais										x
Sumo concentrado de laranja						x		x		
Sumo de fruta concentrado e misturado							x		x	
Ácido láctico			x							
Ácido málico				x				x	x	x
BHA							x			
Ácido eritórbico					x					
Ácido ascórbico					x	x	x	x	x	
Niacinamida					x					
Pantofenato de D-cálcio					x					
Hidrocloreto de piridoxina					x					
Biotina					x					
Cianocobalamina					x					
Polietileno glicol			x							
Abietato de glicerol					x			x		
Óleo vegetal brominado					x	x	x			
Amido alimentar modificado								x	x	
Glicerol éster de resina de madeira						x	x		x	
Goma da fava da alfarrobeira						x		x		
Goma arábica							x	x	x	
Pectina de citrino							x			
Sal							x			
Amarelo // 6						x				
Amarelo // 5						x	x			
Corante artificial							x	x	x	

Quadro 2

Evitar a perda de aroma em Bebidas carbonatadas, adoçadas
com alitamo, com ácido edético

<u>Bebida dietética^a</u>	<u>pH</u>	<u>EDTA^b</u>	<u>Teste de triângulo^c</u>
Cola A	3,1	Não Sim	Reprovado Aprovado
Cola B	3,1	Não Sim	Reprovado Aprovado
Cola Aromatizada C	3,0	Não Sim	Reprovado Aprovado
"Ginger Ale" D	3,5	Não	Aprovado
Fruta de uva E	3,1	Não Sim	Reprovado Aprovado
Laranja F	3,3	Não Sim	Reprovado Aprovado
Mandarin Laranja G	3,3	Não	Aprovado
"Root Beer" J (cerveja pouco alcoólica extraída de raízes)	4,2	Não	Aprovado

^aVer Quadro 1 em relação aos conteúdos rotulados.

^bEDTA (forma de dissódio)utilizado a 16 ppm.

^cAvaliação de bebidas incubadas durante 6 semanas a 37°C com e sem alitamo do "triangle difference test" resulta 8 ou mais produtos listados correctos para a classificação de "reprovado".

EXEMPLO 2

Efeito dos níveis de ferro na Perda gradual de Aroma

Três sodas dietéticas de laranja, comerciais, foram testadas conforme foi descrito no Exemplo 1. Passadas 6 semanas a 37°C verificou-se uma mudança perceptível no aroma imputável ao alitamo, conforme é revelado no Quadro 3. Para as marcas registradas F e H, a adição de EDTA estabilizou o aroma das bebidas testadas. Todavia, a marca registrada I, com um nível elevado de ferro solúvel, reprovou ao ser testado mesmo depois da adição de EDTA (até 50 ppm).

Quadro 3

Perda de aroma em bebidas com aroma de laranja carbonatadas, com ácido edético

Bebida dietética ^a	pH	EDTA ^b	Nível de ferro ^c	Avaliação ^d de triângulo
Laranja F	3,3	Não	0,22 ppm	Reprovado
		Sim	0,22 ppm	Aprovado
Laranja H	3,2	Não	0,12 ppm	Reprovado
		Sim	0,12 ppm	Aprovado
Laranja I	3,3	Não	0,51 ppm	Reprovado
		Sim	0,51 ppm	Reprovado

^aVer Quadro 1 em relação aos ingredientes rotulados.

^bEDTA(forma de dissódio)utilizado a 16 ppm.

^cMedido por plasma acoplado por indução.

^dAvaliação de bebidas incubadas 6 semanas a 37°C com ou sem alitamo; o "triangle difference test" resulta maior do que 8 correctos dos 12 produtos listados para a classificação de "reprovado".

EXEMPLO 3

Efeito de pH na Perda gradual de Aroma

O pH das colas dietéticas comerciais A e B (ver Exemplo 1 no que se refere aos conteúdos rotulados) que desenvolveu uma alteração de aroma perceptível com alitamo (ver Exemplo 1), foi ajustado de 3,1 para 4,5 com hidróxido de sódio. Foi adicionado alitamo (45 ppm) a metade das amostras. Depois da incubação durante 4 semanas a 37°C, não se conseguiu detectar qualquer diferença de sabor entre as amostras "com alitamo" e "sem alitamo".

O pH da "root beer" G, comercial, (ver Exemplo 1 no que se refere aos conteúdos rotulados), que não desenvolveu uma alteração de aroma perceptível com alitamo (ver Exemplo 1), foi ajustado de 4,2 para 3,0 com ácido cítrico. Foi adicionado alitamo (45 ppm) a metade da amostra. Depois da incubação durante 4 semanas a 37°C, foi detectada uma diferença de aroma perceptível entre as amostras "com alitamo" e as "sem alitamo".

EXEMPLO 4

Efeito do ferro sobre a estabilização do aroma pelo EDTA numa soda de laranja comercial

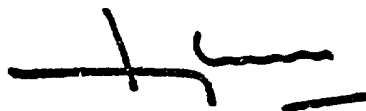
Descobriu-se que uma porção comercial de soda dietética de laranja I (ver Exemplo 1 no que se refere aos conteúdos rotulados) continha 0,1 ppm de ferro, medido pelo plasma acoplado por indução. As amostras não foram bloqueadas com nada (controlo negativo), 30 ppm de dissódio EDTA, e 30 ppm de dissódio EDTA mais 0,3 ppm de ferro (FeCl_3 utilizado). Foi adicionado alitamo (45 ppm) a metade das amos-

tras. Depois da incubação a 37°C, as avaliações organolépticas, foram levadas a cabo conforme foi descrito no Exemplo 1. Os resultados estão apresentados no Quadro 4 e mostram que o EDTA estabilizou o aroma da bebida testada durante 3 semanas. Não foi evidente a estabilização na bebida que foi bloqueada com ferro adicional.

Quadro 4

EDTA (ppm)	Bloqueado pelo Fe (ppm)	<u>Avaliação de "triangle"</u>	
		3 semanas	6 semanas
Nenhum	Nenhum	Reprovado	Reprovado
30	Nenhum	Aprovado	Reprovado
30	0,3	Reprovado	Reprovado

Embora a perda gradual de aroma não fosse totalmente evitada nesta porção de soda de laranja carbonatada, o facto da bebida ter sido aprovado depois de três semanas de armazenamento a 37°C, mostra que o EDTA reduziu, apesar de tudo, a perda gradual de aroma.



R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1ª. - Processo para evitar ou reduzir a perda gradual de aroma dependente de temperatura/ tempo numa bebida carbonatada com um pH menor do que 4,0 e adoçada com alitamo ou um seu sal de adição de ácido ou sal catiónico aceitável do ponto de vista alimentar, caracterizado por compreender a incorporação na bebida referida de uma quantidade eficiente de ácido edético ou de um seu sal catiónico aceitável do ponto de vista alimentar.

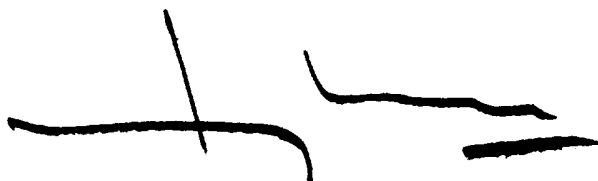
2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo alitamo ser incorporado na bebida na sua forma anfotérica.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo ácido edético ser incorporado na bebida na forma do seu sal dissódico ou do seu sal dissódico cálcico.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pela bebida ser aromatizada com cola e corada com caramelo.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pela bebida ser aromatizada com um citrino.

Lisboa, 6 de Março de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDEN, 10-A, 1.^o
1200 LISBOA