

**The quality of cachaca is closely linked to its entire production process, from the planting of the raw material to its packaging. And all steps must be followed to ensure their quality.**

## **AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE CACHAÇAS ARTESANAIS DO ESTADO DE PERNAMBUCO**

**Breno G. do N. Lopes<sup>a</sup>, Mayara L. de Souza<sup>a,\*</sup>, e Mayu A. Aguiar<sup>a</sup>, Carlos E. M. de Sousa<sup>a</sup>.**

a- Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico, Centro Universitário Tabosa de Almeida,  
55016-901 Caruaru – PE, Brasil

( ) Manuscrito com material suplementar

(X) Manuscrito sem material suplementar

\*e-mail: [mayaraleticiasouza@gmail.com](mailto:mayaraleticiasouza@gmail.com)

## EVALUATION OF THE QUALITY OF ARTISAN CACHAUCES IN THE STATE OF PERNAMBUCO

Cachaça is a Brazilian beverage, produced by the distillation of the fermented must from the sugarcane juice. It is the third most consumed distillate in the world, however, approximately 1 % of the national production is exported due to low quality standards. Exploratory study. Sample: artisanal cachaças from Pernambuco, aged in oak barrels. 42.86 % (3) of the samples were selected. The analyzes were carried out by the Institute of Technology of Pernambuco. The actual alcoholic degree (Digital Electronic Density), Total acidity (titration), Acidity Volatile (VADE steam generator next to DEE distillation unit) was determined. Secondary components and organic contaminants (CG-FID). Determination of metals (Atomic Absorption Spectrometer with graphite furnace). Total Sugar (titration). All the samples presented adequacy to the legislation in force when referring to the analyzes of Sugars and Alcoholic grade. Relative to the congeners were: Volatile acidity, total aldehydes, ethyl acetate, furural. Sample B exceeded the upper alcohols limit (380.632 mg/100 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Inorganic contaminants, neither Copper, Lead or Arsenic were above the recommended value. Organic contaminants exceeded the value of Ethyl Carbamate (max 906 µg/L), and sample C had high N-Butanol content (59,949 mg/100 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Methanol, Sec-Butanol and Acrolein contents showed compliance with legislation.

Keywords: Cachaça; Chromatography; Upper Alcohols; Ethyl Carbamate, N-Butanol.

## INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida tipicamente brasileira, que tem como matéria prima a cana de açúcar. Segundo a Instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento)<sup>1</sup>, a Aguardente de cana equivale a bebida com graduação alcoólica de 38 % (trinta e oito por cento) em volume a 54 % (cinquenta e quatro por cento) em volume, caracterizada em 20 °C (vinte graus Celsius), produzida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar ou pelo destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp), podendo ser adoçada em até 6 g/L (seis gramas por litro) expressos em sacarose.<sup>2,3</sup>

Mundialmente, a cachaça é o terceiro destilado mais consumido no mundo, atrás da vodca e do soju. Apreciada desde a época dos escravos, no século XVII, até os dias atuais, tal consumo vem se expandindo pelas fronteiras do país, tornando-se popular em alguns países europeus.<sup>3</sup> No Brasil a aguardente/cachaça é a bebida destilada mais consumida, tendo uma estimativa de consumo de 8,0 L/ano por habitante e uma produção de ordem de 1,5 bilhão/L/ano tendo como principais fatores para tal, o papel econômico, social e cultural desta bebida.<sup>4</sup>

A cachaça pode ser produzida de duas formas diferentes, de acordo com o porte da fábrica, sendo produzida em larga escala em colunas de decantação de aço inox, onde temos aproximadamente 70 % da produção nacional desta forma ou, em menor escala, em alambiques de cobre, geralmente quando a cachaça é produzida de forma artesanal.<sup>5</sup> Temos isso como um fator determinante na qualidade da cachaça, pois há uma dificuldade de adequação à legislação vigente e padronização da cachaça produzida, além da baixa fiscalização.

O envelhecimento da cachaça é um importante processo na produção da cachaça, onde é possível ajustar características da cachaça, de forma que aspectos sensoriais possam ser reduzidos ou exacerbados de acordo a necessidade. Isso se dá através de reações químicas, havendo redução na presença de substâncias tóxicas e carcinogênicas por interações que possam vir a ocorrer com outros compostos e fatores do ambiente.<sup>6</sup> Entretanto, ainda há a possibilidade de permanência de compostos indesejados, os quais podem ser controlados pela legislação vigente, através do MAPA e avaliados por órgãos competentes.<sup>1,7,8</sup>

Apesar de muito consumida, a cachaça brasileira tem apenas cerca de 1 % da produção nacional é exportada.<sup>1,9</sup> Essa exportação reduzida deve-se ao fato de que o padrão de qualidade apresentado pela aguardente brasileira não corresponde às expectativas dos importadores.<sup>10</sup> O que leva a crer

que estudos em cima da produção das cachaças brasileiras são ainda bastante necessários como finalidade de aprimorar a qualidade das cachaças produzidas no Brasil.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

Essa pesquisa tratou-se de um estudo exploratório, experimental, quanti-qualitativo e transversal. O estudo teve início no segundo semestre de 2016, foi finalizado no primeiro semestre de 2017. O público-alvo foi construído por cachaças fabricadas em Pernambuco e envelhecidas em barris de carvalho. O universo amostral foi escolhido pela quantidade de cachaças artesanais produzidas em Pernambuco, total de seis, e pela facilidade ao acesso destas. Logo, para o plano de amostragem, foram avaliadas três (equivalente a 50 %) marcas de destilados que atendam os critérios.

A escolha da amostra foi por acessibilidade. Foram escolhidas três cachaças do tipo artesanal, envelhecidas em barris de carvalho que foram produzidas no estado de Pernambuco. A amostra A é uma cachaça produzida em Chã Grande, na zona da mata do estado, foi premiada como a cachaça do ano em 2016. A amostra B é uma cachaça produzida em Recife, na zona litorânea, é a mais vendida do estado. A amostra C é uma cachaça produzida em Palmares, na zona da mata Meridional, mais conhecida como mata sul. As amostras foram adquiridas pelos pesquisadores nas fábricas respectivas de cada cachaça e todas as análises realizadas foram feitas em triplicata, pelo Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP) no Laboratório de Agrotóxicos e Contaminantes (LABTOX).

Foram incluídas amostras alcoólicas com denominação cachaça, que sejam envelhecidas em barril de carvalho, contenham caráter artesanal e sejam produtos do estado de Pernambuco. Acabaram excluídas da pesquisas as cachaças que não tiverem certificado de aprovação pela ANVISA, ou que sejam envelhecidas em qualquer outro barril de madeira que não seja o carvalho. Todas os procedimentos operacionais foram feitos em parceria com o Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP).

### *Determinação do grau alcoólico real*

Preparou-se as amostras para ser lido em um Densímetro Eletrônico Digital, marca Anton Paar®, modelo DMA 4500. Antes da leitura, injetou 5,0 mL da amostra para limpar a célula de medição, abasteceu a seringa com no mínimo 2,0 mL da amostra e pressionou o êmbolo de forma que todo o

ar seja expulso da extremidade da seringa. Conectou-se no adaptador da célula de medição e injetou-se lentamente a amostra a fim de evitar a formação de bolhas de ar, observou-se que não houve nenhuma formação de bolha de ar, manteve-se a seringa em posição de injeção evitando que a amostra escoe. Realizou-se a leitura da amostra e registrou-a. Os resultados são expressos % a 20 °C (ml/100 mL).

#### *Determinação da acidez total*

Pipetou-se 20 mL da amostra para um erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de água destilada recém fervida e resfriada, adicionou 5 gotas da solução indicadora de alfa-naftolftaleína, adicionou uma barra magnética e titulou com solução de hidróxido de sódio 0,02 M até coloração rosa. Verificou-se a quantidade usada do titulante e procedeu-se os cálculos.

#### *Acidez Volátil*

Para a execução da análise utilizou-se o Gerador de vapor VADE marca Gibertini® juntamente com a Unidade de destilação DEE, marca Gibertini®. Preparou-se o equipamento conforme descrito em POP até estabilização da temperatura.

Utilizando pipeta volumétrica calibrada adicionou-se ao balão de destilação 20 mL da amostra. Iniciou-se a destilação. A destilação para automaticamente quando for destilado um volume de 250 mL. Ao destilado adicionou-se três (05) gotas da solução indicadora de Alfa-Naftolftaleína e titulou-se com solução de Hidróxido de Sódio 0,02 M até coloração rosa. Procedeu-se os cálculos.

#### *Determinação de componentes secundários e contaminantes orgânicos*

A separação e identificação dos compostos foram feitas através de Cromatógrafo gasoso com injetor “split/splitless” acoplado a um detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se tais configurações cromatográficas:

- Coluna: Carbowax 20 M (60 m x 0.25 mm x 1.0 µm);
- Gás de arraste: Hélio ultra puro (He “UP”);
- Fluxo gás de arraste: 1,5 mL/min constante;

- Razão de “split”: 1:30;
- Temperatura do forno (rampa): 60 °C, 0 min; 60 ° - 200 °C (10 °C/min); 200 °C, 0 min;
- Temperatura Detector: DIC=250 °C;
- “Ignition Threshold”: 0,5 pA;
- Temperatura injetor: 230 °C;
- Tipo de injeção: “split”;
- Fluxo do ar: DIC=350 mL/min;
- Fluxo de hélio “make up”: DIC=35 mL/min;
- Fluxo de hidrogênio: DIC=30 mL/min;
- Pressão no injetor: 10,2 psi;
- Volume injetado: 1 µL;

Preparo dos reagentes: as soluções estoque de componentes secundários e contaminantes orgânicos e solução diluída de Furfural (material de referência certificado) foram preparadas em etanol absoluto a 20 °C, (Curvas de Calibração de componentes secundários e contaminantes orgânicos em bebidas alcoólicas destiladas).

A Mistura de componentes, secundários e contaminantes orgânicos são preparadas em solução hidroalcoólica a 45 % (v/v) a 20 °C contendo acetato de etila, acetona, acroleína (2-propenal), acetaldeído, n-butanol (álcool n-butílico), 2-butanol (álcool sec-butílico), 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), isobutanol (álcool isobutílico), furfural, metanol (álcool metílico) e n-propanol (álcool propílico).

Para realização das análises, transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL, cerca de 5,0 mL de amostra. Adicionou 0,1 mL da solução padrão interno com concentração de 3,23 % (p/V) preparada e completou o volume com a própria amostra, de modo a obter uma concentração de 32,3 mg/100 mL de álcool 45 % v/v a 20 °C. Transferiu cerca de 1,5 mL da solução acima para vial de 2,0 mL e injetou 1,0 µL para separação. Expressou os resultados.

#### *Determinação de metais*

A identificação e doseamento de metais (Cobre, Arsênio e Chumbo) presentes nas amostras foi feita através de Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite. Para análise transferiu-se a amostra para uma cubeta de injeção previamente identificada e descontaminada. Foram organizadas as cubetas na bandeja do amostrador automático conforme sequência já definida. Organizou-se a

Bandeja de Injeção com o Padrão Máster, o Modificador, o Diluente e Branco do Padrão de acordo com a seqüência: R1: Padrão Máster; R2: Modificador; R3: Diluente; R4: Branco do Padrão (Solução hidroalcoólica 45 % com Ácido Nítrico 65 %). Realizaram as análises utilizando no local do padrão a amostra a ser analisada.

### **Determinação de açúcar**

Com auxílio de uma pipeta volumétrica, foi transferido 50 mL da amostra, para um béquer de 400 mL. Levou o béquer para chapa aquecedora, deixou-se evaporar até o volume ser reduzido para 25 mL (desalcoolizar). Adicionou-se 25 mL de água destilada, 1 mL de ácido clorídrico P.A e levou ao banho Maria, mantendo a solução a uma temperatura entre 67 ° e 70 ° C por 15 minutos. Esfriou-se a temperatura ambiente, neutralizou-se com hidróxido de sódio 1 mol/L para pH 7,0 e completou o volume para 100 mL com água destilada, em seguida, titulou com uma solução padrão de glicose 0,5 %.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Parâmetros da qualidade**

#### *Açúcares*

Todas as cachaças estão dentro do parâmetro permitidos por legislação quanto a quantidade de açúcares de até 30 g/L, conforme os valores descritos na tabela 1. Porém todas elas apresentaram quantidade maior que seis gramas por litro o que irá indicar que são cachaças adoçadas, que tiveram adição de açúcares. A adição de açúcares, em específico a sacarose, tem o intuito de mascarar imperfeições oriundas do processo produtivo ou torna o paladar do produto mais suave.<sup>11</sup> Essa adição de açúcar pode ter se dado no preparo do mosto para a uniformização do teor de açúcares, ou em outras parte do processo.

**Tabela 1:** Teores de açúcares.

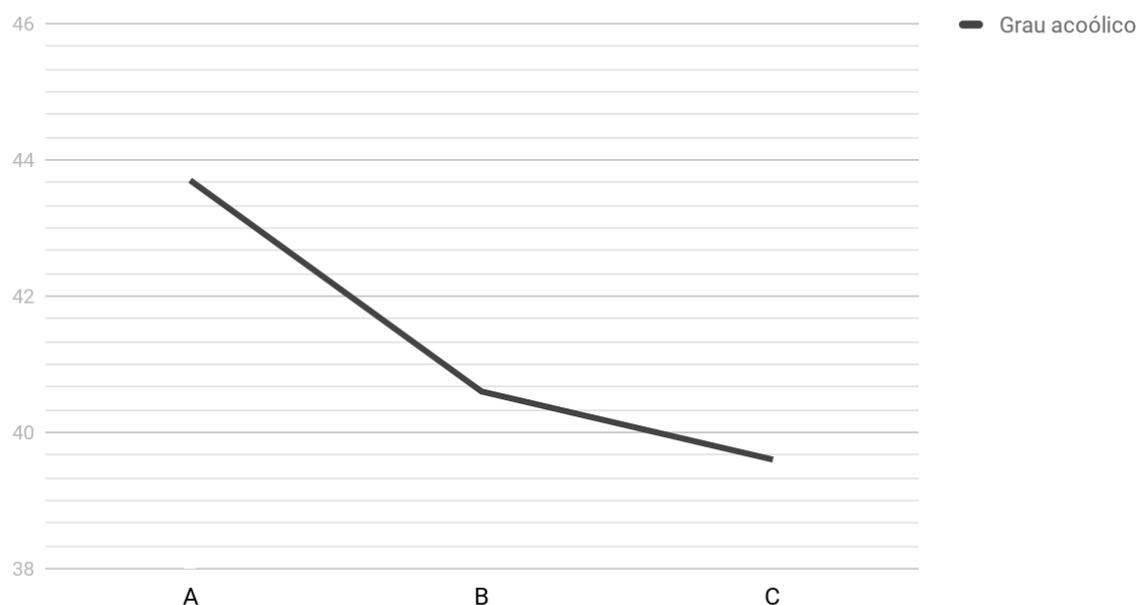
<b>Componentes</b>	<b>Máx.</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Açúcares em g/L de sacarose	<b>30</b>	<10	16,0	8,0

### *Grau alcoólico*

As cachaças avaliadas estão com o valor de grau alcoólico dentro do valor permitido pela normativa vigente, que declara ser entre 38 % a 54% em volume.<sup>1</sup> O grau alcoólico diferente das amostras A e C conforme Gráfico 1, podem estar relacionados às condições de armazenamento da bebida, tais como umidade, temperatura porosidade do barril ou ao corte incorreto durante a etapa de destilação.<sup>12</sup> Tendo em consideração que as duas amostra (A e C) estão na mesma mesorregião do estado e o tempo de envelhecimento é o mesmo, dois anos, os seus graus alcoólicos deveriam ser os mais próximos. É comum a perda de água e álcool de cerca de 3 a 4 % ao ano, devido à qualidade dos tonéis ou a idade das madeiras em uso.<sup>13</sup> Como a amostra B têm o envelhecimento por 5 anos, tempo maior que as outra duas, era previsto seu grau alcoólico está menor que as outras.

**Gráfico 1:** Grau alcoólico.

### Grau Acoólico



**Tabela 2:** Componentes dos coeficientes de congêneres.

Componentes	Máx.	A	B	C
Acidez volátil, em ácido acético, em mg/100 mL de álcool anidro	150	13,7	84,7	103
Aldeídos totais, em acetaldeído, em mg/100 mL de álcool anidro	30	10,322	19,156	8,131
Acetato de Etila, em mg/100 mL de álcool anidro	200	42,985	68,950	29,417
1-propanol, em mg/100 mL de álcool anidro	*	24,500	55,891	73,609
Isobutanol, em mg/100 mL de álcool anidro	*	66,372	67,170	62,847
Isoamílico, em mg/100 mL de álcool anidro	*	235,096	257,571	192,318
Álcoois Superiores, em mg/100 mL de álcool anidro	360*	325,968	<b>380,632</b>	328,774
Furfural, em mg/100 mL de álcool anidro	5	<1,0	<1,0	<1,0

### *Acidez volátil*

A acidez volátil mensurada, em todas as amostras se manteve abaixo do máximo permitido pela legislação. O tempo de armazenamento da cachaça em barris e a acidez volátil, são diretamente proporcionais, uma vez que quanto mais envelhecida for mais reações entre os componentes presentes acontecem e como uma das consequências, ocorre o aumento da acidez.<sup>14</sup> Há uma grande diferença de acidez apresentada pelas amostras, como pode ser visualizado na Tabela 2, era esperado que a cachaça A tivesse a acidez volátil mais baixa que a B, por causa do tempo de envelhecimento diferente apresentado por essas. Já a amostra C apresenta um teor de acidez volátil maior que as outras apresentadas, mesmo tendo seu tempo de envelhecimento igual ao de A. Essa alteração pode ter se dado, segundo Cardoso que afirma que, a acidez volátil é um composto secundário que depende do processo fermentativo e do controle dos fatores, essenciais para minimizar a ocorrência dessa acidez, como: cepa da levedura utilizada, pureza da fermentação, tempo e temperatura da fermentação, manejo do mosto e principalmente higienização.<sup>15</sup>

Ademais, outros compostos podem ser incorporados à cachaça, devido ao seu envelhecimento em barril de madeira, dentre eles, destacam-se os taninos e os ácidos orgânicos não voláteis, que mesmo não volatilizados, interferem no valor do pH da bebida.<sup>16</sup> A presença de bactérias acéticas podem elevar o teor de acidez volátil, logo, dos processos de fabricação da cachaça, a fermentação é a que tem uma maior parcela para o aumento dessa taxa.<sup>17</sup>

#### *Aldeídos Totais e Acetato de Etila*

Nas cachaças A, B e C os teores de Aldeídos Totais e Acetato de etila encontrados em análise, estão abaixo do máximo autorizado pela norma (Tabela 2). A presença desses compostos também está relacionado ao tempo do envelhecimento da cachaça no barril de madeira, pela agregação de compostos da madeira ao destilado.<sup>18</sup> As amostras A e C têm os valores de aldeído e acetato de etila aproximados, como era previsto, o valor mais elevado da amostra B também era previsto, pois seu tempo de envelhecimento é superior ao das outras amostras avaliadas.

#### *Álcoois superiores*

Os álcoois superiores presentes em cachaças com relevância a serem quantificados são: Álcoois isoamílicos (2-metil -1- butanol e 3-metil-1-butanol), isobutílico (2-metil propanol) e propílico (1-propanol).<sup>19,20</sup> Comparando-se os valores de álcoois secundários presentes nas cachaças analisadas, o álcool isoamílico é o que se encontra em maior proporção dentre os três, sendo: 72 %, 68 % e 58 % dos álcoois secundários nas amostras A, B e C, respectivamente. As presenças desses álcoois nas cachaças analisadas encontraram-se dentro do padrão nas amostras A e C, certificando-as dentro dos padrões da norma vigente. Já para a cachaça B, o somatório da quantidade dos álcoois secundários situa-se acima do permitido pela legislação. A alteração no valor total para a cachaça B, deve-se a região a qual a mesma está situada, segundo Léauté, o clima da região onde a bebida foi produzida interfere diretamente no teor de álcoois superiores presentes na mesma, pois interfere no crescimento de leveduras que consomem esses álcoois como fonte de nutrientes.<sup>21</sup>

Outros estudos apontam que, a natureza do destilador, seja ele: de alumínio, aço inox, cobre ou porcelana, não afeta a presença desses álcoois secundários.<sup>22,23</sup>

#### *Furfural*

O furfural deve ter sua quantidade monitorada, pois apresentam elevada atividade carcinogênica.<sup>24</sup> A presença desse aldeído não é associada a fermentação, mas a outros fatores como a colheita, a queima da cana, pirogenação de cetoses e hexoses residuais na destilação.<sup>25,26</sup> Nas cachaças envelhecidas esse compostos também pode ser oriundo da ação de ácido as pentoses e seus

polímeros, como hemicelulose.<sup>27</sup> O aumento da concentração do furfural está relacionado com ao aroma do destilado e deve ser minimizada pois sua presença é indicadora de falta de qualidade. Os valores de furfural presentes em todas as amostras, se encontram dentro do permitido por lei, indicando qualidade na produção dessas amostras.

**Tabela 3:** Contaminantes inorgânicos.

<b>Contaminantes</b>	<b>Máx.</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Arsênio, em µg/L	<b>100</b>	<7	<7	<7
Chumbo, em µg/L	<b>200</b>	<10	<10	<10
Cobre, em mg/L	<b>5</b>	1,1	1,5	2,6

A cachaça, devido à sua complexa composição, pode apresentar duas variantes em termos de contaminantes: os inorgânicos e os orgânicos. Deste primeiro, temos em sua maioria íons metálicos, como cobre, chumbo, alumínio, magnésio, dentre outros e também cátions não iônicos, como o arsênio.<sup>28</sup> Ao se tratar de contaminantes inorgânicos, deve-se ter uma atenção em relação aos valores apresentados pelo produto final, pois eles são extremamente nocivos a longo prazo.

#### *Chumbo*

Em todas as cachaças analisadas, averiguou-se o teor de chumbo (Pb) bem abaixo do máximo estabelecido, como mostra a tabela 3, resultado positivo e esperado, já que esse metal, considerado “metal pesado”, que não pode ser metabolizado, como encontrado na literatura até os tempos atuais, ficando assim depositado nos tecidos humanos, tornando-se um problema ao longo prazo. O Pb, pode interferir no organismo, inibindo reações enzimáticas, atrapalhando absorção de cálcio e até interagindo com proteínas.<sup>29</sup> A presença do chumbo em cachaças advém da adubação da cana-de-açúcar, que o absorve através de suas raízes. Por essa razão, os produtores devem prestar atenção ao tipo de fertilizante, para que o produto final não esteja contaminado e impróprio para o consumo.

#### *Arsênio*

Assim como o chumbo, o arsênio (As) tem alto poder cancerígeno quando consumido em longos períodos, pois o mesmo é acumulado no organismo e por isso, deve estar em mínimas concentrações.<sup>30</sup> O máximo permitido pela norma vigente é de 100 µg/L, como é visto na tabela 3, e todas as cachaças a analisadas apresentaram valores inferiores a 7 µg/L, o que confere qualidade no processo e equipamentos utilizados na produção das mesmas.

## Cobre

A presença do cobre (Cu) está estritamente ligada ao material dos alambiques utilizados. A cachaça, em sua produção, acaba por absorver o cobre e transportá-lo durante o resto do processo. No organismo o cobre é essencial em quantidades traços, porém, quando essa quantidade é estipulada, ele passa a ser prejudicial, causando lesões renais, hepáticas e até capilares.<sup>31</sup> Sabendo que outros alimentos, já possuem o cobre essencial para o organismo, a cachaça não deve exceder a quantidade de 5 mg/L ( cinco miligramas por litro), segundo a instrução normativa vigente.

As cachaças A, B e C, apresentaram valores inferiores ao máximo permitido, porém a cachaça C em relação às outras duas (A e B) apresentou valor mais alto, sendo 236 e 173 %, respectivamente, a mais do teor de cobre na amostra (tabela 3). Como a presença do Cu provém dos tonéis de fermentação e armazenamento, alguns fatores físicos podem contribuir com o aumento ou diminuição desses valores, como por exemplo, o tamanho do tonel. Em tonéis maiores a cachaça conseqüentemente terá maior superfície de contato com o mesmo e isso acarreta em maior contaminação com o metal, outro ponto é a limpeza desses instrumentos, que também contribui significativamente com o total de cobre ao final do processo.

**Tabela 4:** Contaminantes orgânicos

Contaminantes	Máx.	A	B	C
Metanol, em mg/100 mL de álcool anidro	<b>20</b>	2,248	9,039	9,095
Sec-butanol, em mg/100 mL de álcool anidro	<b>10</b>	<0,05	<0,05	5,344
N-butanol, em mg/100 mL de álcool anidro	<b>3</b>	0,386	1,142	<b>59,949</b>
Acroleína, em mg/100 mL de álcool anidro	<b>5</b>	<0,9	2,694	<0,9
Carbamato de etila, em µg/L	<b>150</b>	<b>159</b>	<b>906</b>	<b>260</b>

## Metanol

Com alto poder neurotóxico, o metanol (CH<sub>3</sub>OH), álcool de baixo peso molecular, pode acarretar graves problemas ao Sistema Nervoso Central (SNC), sua alta toxicidade provém da sua oxidação

que converte o metanol em formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e ácido fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ),<sup>31</sup> ambos compostos são absorvidos pelo corpo ocasionando os efeitos indesejados. O metanol está naturalmente presente em cachaças, quando em pequenas quantidades, até 20 mg/ 100 mL conforme tabela 4,<sup>32</sup> acima desse valor, a cachaça está imprópria e proibida para consumo, altos teores de metanol estão relacionados a clandestinidade no processo de fabricação da bebida. As cachaças analisadas apresentaram valores inferiores ao máximo permitido, certificando-as como apropriadas para consumo e qualidade no processo de destilação.

#### *N-butanol e Sec-butanol*

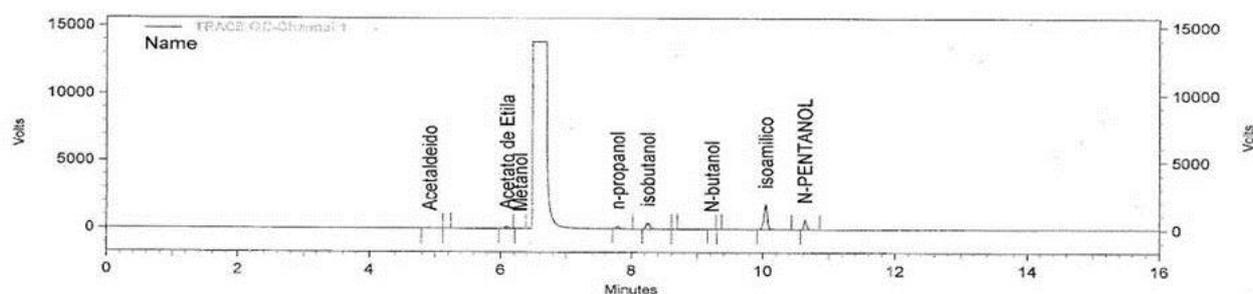
O aumento dos teores dos alcoóis n-butílico e sec-butílico está relacionada a presença de bactérias, podendo comprometer a qualidade da cachaça.<sup>33</sup> A formação do álcool n-butílico nas bebidas alcoólicas também está diretamente relacionado com a linhagem da levedura, assim como, os nutrientes presentes no meio, a temperatura, o pH, a presença de compostos nitrogenados e de certos aminoácidos.<sup>34</sup> As três cachaças analisadas estão com os valores de n-butanol dentro do permitido pela legislação, como mostra na tabela 4. A cachaça C, porém apresentou maiores valores que as outras, do composto sec-butílico, este produto deve ter se dado por causa da linhagem de levedura. Essa mesma cachaça apresentou valor de n-butanol acima do permitido de 3 mg/100 mL, esse aumento também está relacionado a linhagem da levedura, concordando no aumento dos dois contaminantes orgânicos na mesma cachaça. As cachaças A e B apresentaram valores de n-butanol abaixo do máximo permitido.

#### *Acroleína*

A acroleína é formada na etapa de fermentação ou durante a destilação, através da presença de glicerol no mosto e é catalisada por ácidos a quente, ao entrar em contato com superfícies metálicas do alambique.<sup>35</sup> As amostras analisadas não apresentaram valores acima do esperado para tal contaminante, obtendo valor máximo entre as cachaças de 2,694 mg de acroleína por 100 mL de álcool anidro. Estudo demonstrou que os valores obtidos para os compostos fenólicos variaram de 0,13 a 14,51 mg/L. Nesse mesmo estudo, a presença do contaminante acroleína nas amostras apresentou valores abaixo do limite estabelecido pela legislação, com exceção de uma amostra que apresentou valores acima do permitido. Das amostras analisadas, 66,6 % demonstraram ser bons produtos para comercialização.<sup>36</sup>

## Carbamato de etila

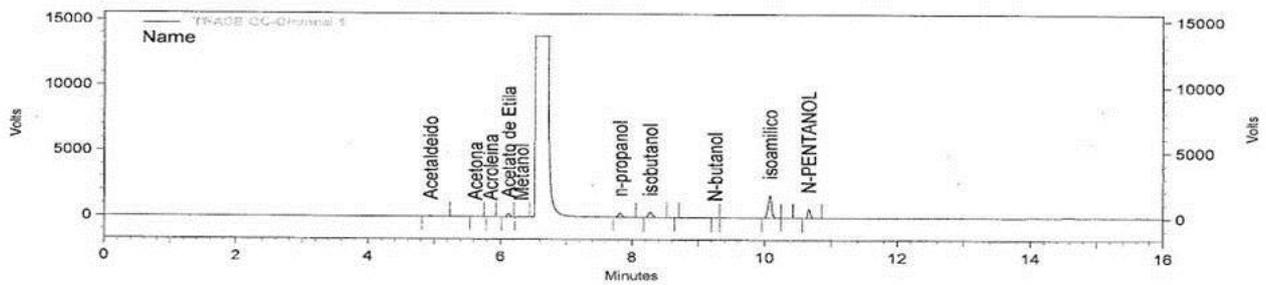
O carbamato de etila é um composto carcinogênico que pode ser encontrado naturalmente em baixas concentrações em diferentes bebidas alcoólicas e em alguns alimentos fermentados. A formação desse contaminante pode acontecer durante ou depois o processo de destilação, podendo acontecer, inclusive, durante o armazenamento ainda sendo capaz de ter um aumento significativo em recipiente de madeira (tonéis) ou em vidro.<sup>36-38</sup> As amostras analisadas encontram-se com o valor deste composto acima do valor permitido, como mostrado na tabela 4. Tal valor alto pode ter ocorrido por erros ou formas inadequada de manipulação durante o processo de destilação, ou processos posteriores a destilação. A formação de carbamato de etila que ocorre depois do processo de destilação depende da concentração, pH, temperatura, luz e tempo de armazenamento.<sup>39</sup> Consequentemente era esperado o valor maior de carbamato de etila na cachaça B, tendo em vista que seu tempo de armazenamento é o maior, dos 3 produtos analisadas, valor expresso nos cromatogramas nas figuras 1, 2 e 3.



TRACE  
GC-Channel 1  
Results (System  
(26/08/2016  
15:36:21)  
(Reprocessed))

PK #	Name	Retention Time	Area	Concentration
1	Acetaldeído	4,920	1160403	10,322
	Acetona			0,000 BDL
	Acroleína			0,000 BDL
3	Acetato de Etila	6,100	5947124	42,985
4	Metanol	6,298	360459	2,248
	Sec-Butanol			0,000 BDL
5	n-propanol	7,790	5794373	24,500
6	isobutanol	8,248	17886654	66,372
8	N-butanol	9,223	125802	0,386
10	isoamilico	10,043	63924122	235,096
11	N-PENTANOL	10,635	19481252	0,000
	furfural			0,000 BDL

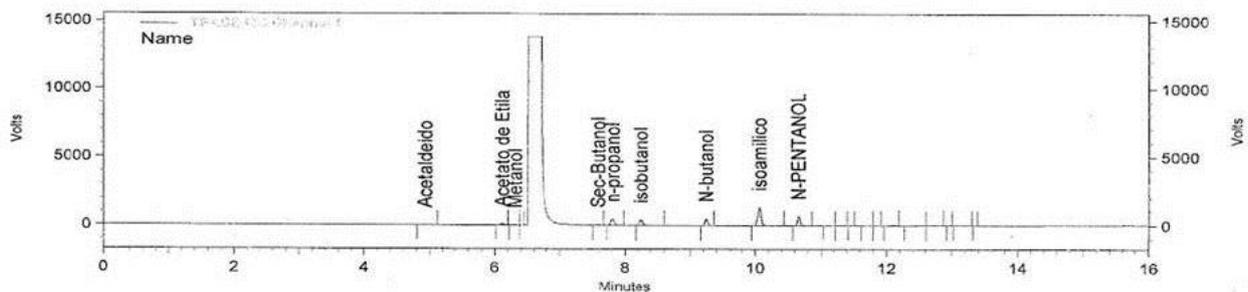
Figura 1: Cromatograma amostra A com tempo de retenção e área do pico



TRACE  
GC-Channel 1  
Results (System  
(26/08/2016  
15:33:03)  
(Reprocessed))

PK #	Name	Retention Time	Area	Concentration
1	Acetaldeído	4,947	1805615	19,156
2	Acetona	5,622	441744	2,631
3	Acroleína	5,850	301096	2,694
4	Acetato de Etila	6,130	8414385	68,950
5	Metanol	6,325	973888	9,039
	Sec-Butanol			0,000 BDL
6	n-propanol	7,822	11235040	55,891
7	isobutanol	8,275	15992283	67,170
9	N-butanol	9,257	282468	1,142
11	isoamilico	10,080	61805290	257,571
13	N-PENTANOL	10,672	18971541	0,000
	furfural			0,000 BDL

Figura 2: Cromatograma amostra B com tempo de retenção e área do pico



TRACE  
GC-Channel 1  
Results (System  
(26/08/2016  
15:34:53)  
(Reprocessed))

PK #	Name	Retention Time	Area	Concentration
1	Acetaldeído	4,932	854720	8,131
	Acetona			0,000 BDL
	Acroleína			0,000 BDL
2	Acetato de Etila	6,115	3644312	29,417
3	Metanol	6,312	989875	9,095
5	Sec-Butanol	7,588	1079619	5,344
6	n-propanol	7,805	14862046	73,609
7	isobutanol	8,248	15178987	62,847
8	N-butanol	9,242	13606998	59,949
9	isoamilico	10,063	46835281	192,318
10	N-PENTANOL	10,657	18760427	0,000
	furfural			0,000 BDL

Figura 3: Cromatograma amostra C com tempo de retenção e área do pico

## CONCLUSÃO

Certificou-se através das análises que todas as cachaças analisadas atenderam os parâmetros exigidos para grau alcoólico, açúcares totais, contaminantes inorgânicos e algumas outras análises. Os valores de álcoois superiores estiveram de acordo para as cachaças A e C, enquanto para a cachaça B apresentou um valor mais elevado que pode ser ocasionada por um fator climático da mesorregião onde a cachaça é produzida. Para todas as cachaças analisadas o teor de Carbamato de etila encontrou-se elevado, violando o valor máximo permitido, esse aumento deve-se a temperatura, pH, natureza do barril onde as mesmas são envelhecidas, luz entre outros fatores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brasil. Instrução normativa no 13, de 29 de junho de 2005. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 jun. **2005**. Secção 1, p. 3-4.
2. Liz, C. N.; Rodrigues, R. A.; Silva, S. W.; Santos, A. C.; Melo, T. F.; Magalhães, S. R. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde* **2016**, 14, 1015.
3. Silva, C. B., Guimarães, D. D., Lima, J. E. *Resumos do XLIII Congresso da SOBER*, Ribeirão Preto, Brasil, 2005.
4. Soratto, A. N.; Eckschmidt, A.; Varvakis, G.; Horii, J. *Resumos do XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*; Foz do Iguaçu, Brasil, 2007.
5. Caruso, M. S. F.; Nagato, L. A. F.; Alaburda, J.; Pireno, B. A.. *Quimica Nova* **2010**, 33, 1973..
6. Barboza, R. A. B. et al. *Revista ciência em extensão* **2010**, 6, 49.
7. Catão, C. G.; Paes, J. B.; Gomes, J. P.; Araújo, G. T. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2011**, 15, 741.
8. Miranda, M.B; Martins, N.G.S.; Belluco, A.E.S.; Hori, J.; Alcarde, A.R. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2007**, 27, 897.

9. Volpe, T. C.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Tecnológica do Paraná, Brasil, 2013.
10. Santos, V. R.; Faria, J. B. *Braz. J. Food Nutr.* **2011**, 22, 489.
11. Cunha, E. C.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W. D. *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia, Brasil, 2006.
12. Zacaroni, L. M.; Cardoso, M. G.; Saczk, A. A.; Santiago, W. D.; J. P. *Quim. Nova* **2011**, 34, 320.
13. Moreas, F. V. *Engarrafador moderno*. **2001**, 10, 1.
14. Parazzi, C., Arthur, C. M., Lopes, J. J. C., Borges, T. M. R.; *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2008**, 28, 193.
15. Cardoso, M.G. *Jornal de Lavras* **2001**, 1, 26.
16. Mori, F. A., Mendes, L. M., Truguilho, P. F., Cardoso, M. G. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2003**, 23, 396.
17. Marinho, A. V., Rodrigues, J. P. M., Siqueira, M. I. D. *Estudos* **2009**, 36, 75.
18. Souza, P. P.; Cardeal, Z. L.; Augusti, R.; Morisson, P.; Marriot, P. J., *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 2881.
19. Barcelos, L. V. F., Cardoso, M. G., Vilela, F. J., Anjos, J. P., *Quim. Nova* **2007**, 30, 1009.
20. Silva, B. V.; Vasconcelos, J. N.; *Resumos do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Uberlândia, Brasil, 2009.
21. Léauté, R. *Am. J. Enol. Vitic.* **1990**, 41, 90.
22. Pereira, N. E.; Cardoso, M. G.; Azevedo, S. M.; Moraes, A. R.; Fernandes, W.; Aguiar, P. M.

*Ciência e Agrotecnologia* **2003**, 27, 1068.

23. Penteado, J. C. P.; Mansini, J. C. *Analytical Letters* **2009**, 42, 17.

24. Cherubin, R. A. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.

25. Maia, A. B. R. A. *STAB Açúcar e Álcool e Subprodutos* **1994**, 12, 29.

26. Cardoso, M. G. *Jornal de Lavras*, **2006**, 2, 1.

27. Maia, A.B.R.A., Campelo, E.A.P. *SEBRAE/MG*, **2005**, 129, 1.

28. Pinto, P.A.C.; Choudhury, M.M.; Lins, J.A.; Homma, S.; Pinto, A.C.C.; Silva, C.P.; Oliveira, R.S. *Recursos Rurais* **2008**, 1, 5.

29. Menezes, R. F. F.; Ribeiro Filho, N. M.; Rocha, A. S.; Barbosa, A. S.; Lima, V. E.; Simões, A. M. B. M.; *Resumos do II Congresso Norte-Nordeste de Química*, João Pessoa, Brasil, **2008**.

30. Assis, R. A.; Kuchler, I. L; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1948.

31. Rico, E. P; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

32. Caruso, M. S. F.; Nagato, L. A. F.; Alaburda, J.; *Quim. Nova* **2010**, 33,1973.

33. FRANÇA JUNIOR, A.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

34. PEREIRA, A. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2007.

35. Garcia, G. *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de São Paulo, Brasil, 2016

36. Santiago, W. D.; Cardoso, M. G.; Zacaroni, L. M.; Anjos, J. P.; Machado A. M. R.; Mendonça, J. G. P. *Científica* **2012**, 40, 189.

37. Cavalheiro, S. F. L.; Sobrinho, L. G. A.; Faria, J. B.; Cardello, H. M. A. B. *Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos* **2003**, 21, 99.

38. Anjos, J. P.; Cardoso, M. G.; Saczk A. A.; Zacaroni L. M.; Santiago W. D.; Dórea H. S.; Machado, A. M. R. *Quim. Nova* **2011**, 34, 874.

39. Nagato, L. A. F.; Novaes, F. V.; Penteadó, M. de V. C. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2003**, 37, 40.

---