

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

VÂNIA MAGDA CÂMARA MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO DE AGUARDENTES ARTESANAIS DE CANA-DE-AÇÚCAR  
PRODUZIDAS NAS REGIÕES DE ALPERCATAS E SERTÃO MARANHENSE  
QUANTO AOS COMPONENTES SECUNDÁRIOS, CONTAMINANTES  
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS.**

SÃO LUÍS - MA  
2015

VÂNIA MAGDA CÂMARA MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO DE AGUARDENTES ARTESANAIS DE CANA-DE-AÇÚCAR  
PRODUZIDAS NAS REGIÕES DE ALPERCATAS E SERTÃO MARANHENSE  
QUANTO AOS COMPONENTES SECUNDÁRIOS, CONTAMINANTES  
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS.**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Química como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

Orientador Prof. Dr.: Nestor Everton  
Mendes Filho.

SÃO LUÍS – MA

2015

Martins, Vânia Magda Câmara

Caracterização de aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas nas regiões de Alpercatas e Sertão maranhense quanto aos componentes secundários, contaminantes orgânicos e inorgânicos/ Vânia Magda Câmara Martins. – São Luís, 2015.

28f.

Orientador: Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química, 2015.

1. Aguardentes artesanais 2. Cana-de-açúcar 3. Contaminantes orgânicos 4. Contaminantes inorgânicos 5. Componentes secundários

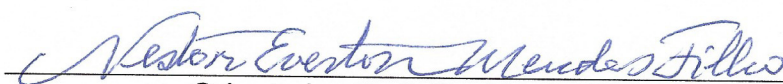
CDU 663.551.5

**CARACTERIZAÇÃO DE AGUARDENTES ARTESANAIS DE CANA-DE-AÇÚCAR  
PRODUZIDAS NAS REGIÕES DE ALPERCATAS E SERTÃO MARANHENSE  
QUANTO AOS COMPONENTES SECUNDÁRIOS, CONTAMINANTES  
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS.**

VÂNIA MAGDA CÂMARA MARTINS

Aprovada em: 09 / 07 / 2015.

BANCA EXAMINADORA:



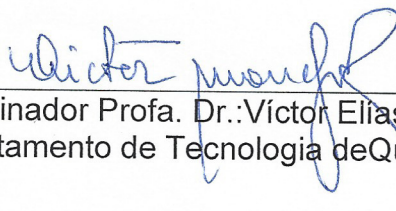
---

Orientador Prof. Dr.: Nestor Everton Mendes Filho.  
Departamento de Tecnologia de Química – UFMA



---

1º Examinador Profa. Msc.: Francisca Socorro Nascimento Taveira.  
Departamento de Química – UFMA



---

2º Examinador Profa. Dr.: Victor Elias Mouchrek Filho  
Departamento de Tecnologia de Química – UFMA

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu Deus que rege a minha vida.

Ao meu filho Bruno Câmara, que é a peça fundamental da minha vida.

Aos meus pais Antônio das Graças Martins e Francisca do L. Câmara Martins, pelo dom da vida e por estarem sempre ao meu lado.

À minha avó Vitoria Câmara que é a inspiração da minha vida.

Aos meus irmãos Francinaldo e os de consideração Lais Souza, Karla Lima, Edna Reis e Aynara Camile por nunca deixarem me sentir sozinha.

Aos meus padrinhos, em especial Ana e José Maria pelo carinho dedicado a mim.

Aos meus tios e tias, pela convivência amorosa que torna a vida mais fácil.

Aos meus primos e primas, em especial Marcia Fernanda pelos bons momentos ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho, pela amizade, por seus ensinamentos, conselhos e incentivos durante todo esse tempo.

Aos professores de química da Universidade Federal do Maranhão, pelas horas intermináveis de estudo, trabalho e pelo incentivo.

À todos os meus professores da Universidade Federal do Maranhão que são: em especial a Francisca Taveira, Ana Nélo, Adenilde Nascimento, Vitor Mouchrek, Paula Everton, Silvio Marinho e Carlos Portela, pelas horas intermináveis de estudos, trabalhos e pelo incentivo.

Aos meus amigos de jornada, Janilson, Nijackson, Sorato, Mayara, Sonaly, Amanda, Deyse, Diego, Robert, Raimundo, Sanley, Rodrigo, Jefferson, Geise, Rafaela, Rayone, Vanessa e Alessandra, pelo apoio de horas de risada e incentivo durante a caminhada.

À família de Joel Botelho pela ajuda inicial na minha graduação.

A todos os professores e amigos do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de conviver e aprender juntos.

Aos grupos de amigos “Forever” e “Guerreiros da UFMA” por me apoiarem nos momentos mais diversos da minha vida.

Enfim a todos que não estão nesta lista, porém que de alguma forma me ajudaram na realização deste sonho.

Obrigada a todos!

“Eu sei que a senhora vai conseguir!”.

(Bruno Câmara)

## RESUMO

Foram analisadas 13 amostras de aguardentes artesanais de duas regiões maranhenses mediante métodos físico-químicos e cromatográficos quanto aos seus padrões de qualidade. As amostras avaliadas apresentaram teores de grau alcoólico, cobre, chumbo, acidez volátil, álcoois superiores e metanol, dentro dos limites exigidos pela legislação nacional. Entretanto, os valores de acetaldeídos (todas as amostras) e alguns valores de acetato de etila, álcool n-butílico e álcool sec-butílico, estão em desacordo com os padrões de identidade e qualidade estabelecidos pela legislação brasileira. Esses dados sugerem que os produtores das aguardentes das duas regiões devem trocar experiências com produtores de outros centros rurais ou urbanos onde a qualidade do produto é melhor, além de procurar receber treinamentos para suprimir suas dificuldades tecnológicas e obter um produto de melhor qualidade.

Palavras-chave: aguardentes artesanais, cana-de-açúcar, contaminantes orgânicos, contaminantes inorgânicos, componentes secundários.

## ABSTRACT

Were analyzed thirteen samples among of the spirits localities in the two regions by physicochemical and chromatographic methods as for the quality standards. The evaluated samples showed normal values for the following parameters: copper, lead, alcoholic text, volatile acidity, higher alcohols and methanol, within that the legislation establishes. However the values of concentrations of acetaldehyde, ethyl acetate, n-butylic alcohol and sec-butylic alcohol to revealed parameters not agreed by national law. These results to indicate that the procedures must be to acquire experience in other regions wherever the quality of the products are betters as well as to receive training for to leave the technological difficulties and also to obtain a product of best quality.

Keywords: handmade spirits, sugar cane, organic contaminants, inorganic contaminants, secondaries compounds.



## LISTA DE SIGLAS

GL	Gay - Lussac
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
PCQA	Programa de Controle de Qualidade para Alimentos e Águas
LAT	Laboratório de Análise de Traços
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
GTA	Graphite Tube Atomizer
GC-FID	Gas Chromatography – Flame Ionization Detector
ID	Internal Diameter
FID	Flame Ionization Detector
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
IARC	International Agency for Research Cancer
A.A	Álcool Anidro

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Teores de acidez volátil (mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas. ....	21
<b>Figura 2:</b> Teores de aldeídos (mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas. ....	21
<b>Figura 3:</b> Teores de ésteres (mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas. ....	22
<b>Figura 4:</b> Teores de alcoóis superiores (mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas. ....	23
<b>Figura 5:</b> Teores de alcoóis n-butílico e sec-butílico (mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas. ....	25

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Limites mínimos e máximos para componentes secundários em aguardentes de cana-de-açúcar.....15
- Tabela 2:** Limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos permitidos em aguardente de cana-de-açúcar.....16
- Tabela 3:** Resultados das análises de parâmetros físico-químicos, compostos secundários, componentes orgânicos e inorgânicos nas amostras de aguardente. .19

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	12
2.	OBJETIVOS .....	14
2.1	Objetivo Geral .....	14
2.2	Objetivos Específicos .....	14
3.	REVISÃO DE LITERATURA .....	14
3.1	Componentes Secundários .....	14
3.2	Importância de compostos secundários para a qualidade de aguardentes..	15
3.3	Álcoois Superiores .....	15
3.4	Contaminantes Orgânicos.....	16
4	MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	17
4.1	Determinação do Teor Alcoólico.....	17
4.2	Determinação de Cobre e Chumbo.....	18
4.3	Determinação de Componentes Secundários e Contaminantes Orgânicos.	18
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
5.1	Teor Alcoólico.....	19
5.2	Teores de Cobre e Chumbo. ....	20
5.3	Componentes Secundários.....	20
5.4	Álcoois Superiores. ....	22
5.5	Contaminantes Orgânicos.....	23
5.6	Metanol. ....	24
5.7	Álcool n-butílico (1-butanol).....	24
5.8	Álcool sec-butílico (2-butanol).....	24
6	CONCLUSÃO .....	25
7	REFERÊNCIAS.....	26

## 1. INTRODUÇÃO

A cachaça e a aguardente de cana-de-açúcar são produtos alcoólicos oriundos da destilação do caldo de cana fermentado. A aguardente deve apresentar teor alcoólico de 38,0 a 54,0 % (em volume a 20°C) e a cachaça, de 38,0 a 48,0% ou GL. Segundo a legislação brasileira, Instrução Normativa Nº 13 de 29/06/2005, a aguardente é obtida pela destilação simples do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), podendo ser adicionado de até 6 g.L<sup>-1</sup> de açúcares expressos em sacarose<sup>1</sup>.

O Brasil colônia teve por muito tempo em posição de destaque no comércio internacional, por volta do século XVI, por causa do cultivo da cana-de-açúcar e pela produção de açúcar derivado dessa matéria prima<sup>2</sup>.

Para extrair o suco da cana, usavam-se engenhocas de madeira (moendas) movidas por animais, pelos escravos ou pela força da água. Para separar o álcool do suco de cana fermentado, utilizavam-se os alambiques, que eram em grande parte feitos de barro<sup>3</sup>. Segundo fontes documentais dos anos de 1762 e 1817, eram obtidos dois tipos de bebida destilada: uma provinha do caldo de cana fermentado e se chamava aguardente de cana; a outra era obtida a partir do que restava nas caldeiras dos engenhos e era chamada aguardente de mel ou cachaça<sup>4</sup>.

O meio de fabricação da aguardente artesanal da cana-de-açúcar, ainda hoje, enfrenta o problema da precariedade no processo. A maioria dos alambiques possuem ferramentas de destilação feitas de cobre que pode vir a contaminar a bebida durante o processo de destilação<sup>5</sup>.

O processo produtivo das cachaças e das aguardentes pode ser resumido nas seguintes etapas: preparação da matéria-prima, extração do caldo, fermentação e destilação. Durante a fermentação alcoólica, ocorre o desdobramento dos açúcares do caldo de cana com a formação de dois produtos principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Além desses, há normalmente a formação de pequenas quantidades de outros produtos secundários da fermentação alcoólica e entre eles estão ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e álcoois superiores<sup>6</sup>.

Além desses produtos secundários, também se registram em aguardentes de cana-de-açúcar outros componentes caracterizados como, contaminantes orgânicos, onde os principais são o carbamato de etila e os álcoois metílico, n-butílico e sec-

butílico, é aparecendo concentrações de íons metálicos como o cobre, o chumbo e o arsênio; estes são caracterizados e denominados contaminantes inorgânicos. Os limites mínimos e máximos para os produtos secundários ou congêneres, bem como, os valores máximos para contaminantes orgânicos e inorgânicos, estão apresentados nas Tabelas 1 e 2 respectivamente<sup>1</sup>.

Dentro do Estado do Maranhão a aguardente de cana-de-açúcar maranhense possui tradição e um forte potencial de comercialização. Porém quase nunca é exportada por não possuir incentivo para esse comércio e nem fama em outros Estados<sup>7</sup>.

Sabe-se que o Estado não é um grande produtor tendo maior concentração de produção da bebida em alguns municípios do sertão maranhense, onde a maior produção do destilado no Maranhão<sup>8</sup>.

Mesmo sendo uma bebida de tradição no Maranhão, não existe ainda por parte dos produtores, registro da bebida (aguardente ou cachaça) junto aos órgãos públicos, nem uma preocupação maior sobre a padronização e regulamentação dos alambiques.

Sabe-se que existe uma atuação do SEBRAE no incentivo à produção da cachaça e da aguardente no médio sertão maranhense, mas se junta a isso a falta de recursos próprios para o investimento na melhoria das estruturas dos alambiques, pois muitos produtores não têm somente a produção da cachaça como única atividade para o sustendo de suas famílias.

No Maranhão, nas regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense, a aguardente é originária de alambiques de cobre na sua maioria, mas a produção ainda é muito rudimentar. É nesse sentido que este estudo se justifica, acreditando que trabalhos com este enfoque podem direcionar a formação de identidade da bebida obtida no interior do Estado do Maranhão, além de contribuir para a ampliação da atividade agroindustrial e melhoria da competitividade desses pequenos produtores. Portanto, este trabalho objetivou: avaliar a qualidade das aguardentes artesanais dessas duas regiões, determinando teores de grau alcoólico; teores de cobre e chumbo como contaminantes inorgânicos, teores de componentes secundários, teores de alcoóis superiores e teores de contaminantes orgânicos, comparando todos os valores com a legislação vigente.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral.**

Caracterizar aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas nas regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense – MA, quanto aos componentes secundários, contaminantes orgânicos e inorgânicos.

### **2.2 Objetivos Específicos.**

- Determinar o teor de grau alcoólico
- Verificar a conformidade dos resultados obtidos com os padrões de identidade descritos pela legislação brasileira.
- Determinar a concentração de componentes secundários e orgânicos.
- Determinar o teor de cobre e chumbo.

## **3. REVISÃO DE LITERATURA**

### **3.1 Componentes Secundários.**

Componentes secundários ou produtos secundários em aguardentes são: acidez volátil expressa em ácido acético, ésteres totais expressos em acetato de etila, aldeídos totais expressos em acetaldeídos e alcoóis superiores como resultado da soma de álcool isoamílico, álcool isobutílico e álcool n-propílico. Esses componentes possuem limites mínimos e máximos em aguardentes de cana-de-açúcar, de acordo com a legislação vigente (Tabela1).

**Tabela 1:** Limites mínimos e máximos para componentes secundários em aguardentes de cana-de-açúcar.

COMPONENTES SECUNDÁRIOS	LIMITES (mg 100 mL <sup>-1</sup> álcool anidro)	
	MÍNIMOS	MÁXIMOS
Acidez volátil, em ácido acético	-	150
Ésteres, em acetato de etila	-	200
Aldeídos, em aldeído acético	-	30
Furfural e hidroximetilfurfural	-	5
Álcoois superiores <sup>1</sup>	-	360
Congêneres <sup>2</sup>	200	650

### 3.2 Importância de compostos secundários para a qualidade de aguardentes.

O ácido acético é um composto importante para a qualidade da aguardente de cana-de-açúcar, pois quanto menor for a acidez da bebida, melhor será sua aceitação pelos provadores e consumidores<sup>9</sup>.

Baixos teores de aldeídos nas bebidas melhoram a qualidade, enquanto que teores mais elevados estão associados à intoxicação, sudorese, queda de pressão, sintomas de “ressaca”;causando náuseas, vômitos, dores de cabeça<sup>10</sup>.

O acetaldeído e outros aldeídos alifáticos de cadeia curta possuem odor pungente, o que pode aumentar o sabor picante das bebidas destiladas<sup>11</sup>.

Os ésteres são compostos consideravelmente desejáveis quando não ultrapassam os limites máximos, pois favorecem o aroma da aguardente, assim também como os alcoóis superiores, que devido ao aroma característico, têm forte influência no sabor das bebidas destiladas<sup>12</sup>.

### 3.3 Álcoois Superiores.

Alcoóis superiores em aguardentes e cachaças resultam no somatório dos seguintes compostos: álcool isoamílico, álcool isobutílico e álcool n-propílico (n-propanol). São alcoóis com três a cinco átomos de carbono, provenientes em grande parte de reações de degradação de aminoácidos que ocorre durante o processo de fermentação. Dentre os principais estão o álcool isoamílico formado a partir do aminoácido l-leucina e o álcool isobutílico formado a partir do aminoácido valina<sup>13</sup>.



Ainda pertencem a esse grupo os alcoóis d-amílico e n-propílico. Os alcoóis superiores apresentam odores característicos e tradicionalmente estão associados a bebidas destiladas. Acima de 5 átomos de carbono estes alcoóis tornam-se oleosos, onde alguns deles lembram o aroma de flores<sup>12</sup>.

Segundo Schmidt et al, 2009, o álcool n-propílico (n-propanol) não é produzido durante a fermentação pelas leveduras, mas pode ocorrer devido às fermentações secundárias pela ação de bactérias contaminantes<sup>14</sup>.

### 3.4 Contaminantes Orgânicos.

Contaminantes orgânicos em aguardentes são os seguintes componentes: álcool metílico (metanol), álcool sec-butílico (2-butanol), álcool n-butílico (1-butanol), acroleína (2-propenal) e carbamato de etila.

O metanol (álcool metílico) é um álcool indesejado em bebidas, pois é tóxico, podendo causar sintomas como cefaleia, vertigem, vômitos e dores diversas, e sua ingestão por longo período, mesmo em pequenas doses, pode levar à cegueira ou até a morte<sup>15</sup>.

Ainda fazem parte dos contaminantes orgânicos em cachaças e aguardentes os compostos álcool n-butílico e álcool sec-butílico (Tabela 2).

**Tabela 2:** Limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos permitidos em aguardente de cana-de-açúcar.

CONTAMINANTES	LIMITES MÁXIMOS
<b>ORGÂNICOS</b>	
Carbamato de etila ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	150
Álcool sec-butílico ( $\text{mg.100 mL}^{-1}$ de álcool anidro)	10
Álcool metílico ( $\text{mg.100 mL}^{-1}$ de álcool anidro)	200
Álcool n-butílico ( $\text{mg.100 mL}^{-1}$ de álcool anidro)	3
<b>INORGÂNICOS</b>	
Cobre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	5
Chumbo ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,2
Arsênio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,1

## **4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS**

O presente estudo foi desenvolvido nos seguintes espaços de trabalho: Laboratório de Análises Físico-químicas de Alimentos e Águas do Programa de Controle de Qualidade para Alimentos e Águas – PCQA do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Laboratório de Análises de Solos da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA e Laboratório de Análise de Traços – LAT do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará – UFC. As amostras foram provenientes de 13 localidades entre oito (8) municípios das regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense, com a colaboração de alguns proprietários de engenhos e também adquiridas no comércio das cidades sedes.

Dentre os seis (6) municípios da região de Alpercatas, foram coletadas amostras nos municípios de Buriti Bravo, Mirador, e Sucupira do Norte e dos nove (9) municípios da região Sertão Maranhense, foram coletadas amostras nos municípios de Paraibano, Passagem Franca, Pastos Bons, São João dos Patos e Sucupira do Riachão.

Todas as bebidas foram identificadas pelo município e engenho de origem, conduzidas ao Laboratório de Análises Físico-químicas de Alimentos e Águas – PCQA-DETQI/UFMA, mantidas à temperatura ambiente ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ), etiquetadas em ordem numérica, além de nome do engenho e município correspondente.

### **4.1 Determinação do Teor Alcoólico.**

O grau alcoólico foi determinado utilizando-se alcoômetro de Gay-Lussac e Cartier, marca Icoterm, com proveta contendo de 250 mL da amostra e realizando-se leitura diretamente na escala do alcoômetro.

## **4.2 Determinação de Cobre e Chumbo.**

As determinações de cobre e chumbo foram realizadas pela técnica analítica de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama - AOAC, em espectrofotômetro modelo GTA-110, marca Varian, onde foram preparadas soluções padrões dos íons metálicos cobre (Merk –  $\text{CuCl}_2$ ) e chumbo (Merk –  $\text{PbCl}_2$ ) nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0  $\text{mg.L}^{-1}$ , preparados em solução hidroalcoólica 40% v.v<sup>-1</sup> a 20°C.

## **4.3 Determinação de Componentes Secundários e Contaminantes Orgânicos.**

Os teores de componentes secundários (acidez volátil em ácido acético, ésteres em acetato de etila e aldeídos em acetaldeído), de alcoóis superiores como o somatório de álcool isoamílico, álcool isobutílico e álcool n-propílico, e de contaminantes orgânicos (álcool metílico, álcool sec-butílico e álcool n-butílico) foram determinados por cromatografia gasosa em cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama GC-FID, modelo Focus, marca Thermo, nas seguintes condições de trabalho: Coluna Carbowax 30 m x 0,25 mm ID x 0,25  $\mu\text{m}$ ; Detector de Ionização por Chama – FID; Gases: nitrogênio (gás de arraste), hidrogênio e ar sintético; Fluxo de gás de arraste: 0,8 mL/min; Modo Injeção: Split (1:50); Temperatura do Detector: 200°C; Temperatura do Injetor: 200°C; Rampa: 35°C (8 min) aumentando para 200°C, 10°C/min, em seguida permanecendo nesta temperatura por 5 minutos (Tempo total: 29,50 min).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados de todas as análises físico-químicas e componentes químicos (Tabela 3) foram tabulados e analisados, empregando-se planilhas no programa Microsoft Excel e os resultados apresentados como média  $\pm$  desvio padrão.

**Tabela 3:** Resultados das análises de parâmetros físico-químicos, compostos secundários, componentes orgânicos e inorgânicos nas amostras de aguardente.

ANÁLISES	UNIDADES	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	VALOR MÉDIO ± DESVIO PADRÃO	LIMITES*	
					MÍN	MÁX
<b>Parâmetros físico-químicos</b>						
pH	-	4,02	4,68	4,25 ± 0,19	-	-
Grau alcoólico (°GL)	% v.v <sup>-1</sup> (20 °C)	42,3	51,4	43,84 ± 2,12	38	54
<b>Componentes secundários (congêneros)</b>						
Acidez volátil, em ác. acético	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	16,1	300,9	45,06 ± 27,84	-	150
Ésteres, em acetato de etila	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	11,8	228,8	98,0 ± 72,25	-	200
Aldeídos, em acetaldeído	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	40,4	95,9	61,78 ± 17,01	-	30
<b>Alcoóis superiores</b>						
Álcool isoamílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	1,4	96,8	60,23 ± 22,05	-	-
Álcool isobutílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	16,4	45,5	29,01 ± 9,17	-	-
Álcool n-propílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	22,4	179,8	82,85 ± 53,81	-	-
<b>Contaminantes orgânicos</b>						
Álcool metílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	n.d	n.d	n.d	-	20
Álcool n-butílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	0	25,50	3,26 ± 6,93	-	-
Álcool sec-butílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> A.A	0	114,8	17,05 ± 38,89	-	-
<b>Contaminantes inorgânicos</b>						
Cobre	mg . L <sup>-1</sup>	0	0,280	0,014 ± 0,008	-	5,0
Chumbo	mg . L <sup>-1</sup>	0	0,008	0,034 ± 0,044	-	2,0

A.A = álcool anidro (etanol); n.d = não detectado

\*Estabelecidos pela Instrução Normativa Nº13, de 29/06/2005

## 5.1 Teor Alcoólico.

Os valores de grau alcoólico nas 13 amostras de aguardente ficaram entre 44,9 e 51,4 °GL em volume a 20°C, como mostra a tabela 3, portanto, dentro da quantidade mínima exigida pela Instrução Normativa Nº 13 de 29/06/2005 - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA, que é de 38 °GL.

## 5.2 Teores de Cobre e Chumbo.

Os teores de cobre e chumbo, expressos na tabela 3, mostraram valores menores que 5,0 mg. L<sup>-1</sup> para o cobre e menores que 2,0 mg. L<sup>-1</sup> para o chumbo, estando os mesmos dentro dos valores permitidos pela legislação vigente. Esses íons metálicos nessas concentrações não foram considerados contaminantes inorgânicos nas aguardentes estudadas; entretanto, como os teores do cobre estão maiores que os de chumbo, mesmo não considerados tóxicos, a presença de cobre contribui para ressaltar o sabor ácido na bebida, além de facilitar os processos oxidativos devido à presença de íons cobre II.

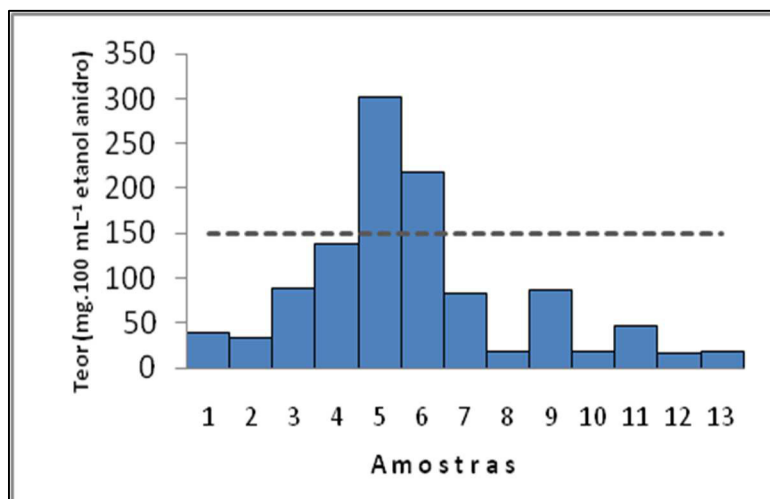
## 5.3 Componentes Secundários.

Os componentes secundários estudados (figuras 1, 2 e 3) nas aguardentes das regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense foram: acidez volátil em ácido acético, aldeídos em acetaldeídos e ésteres em acetato de etila.

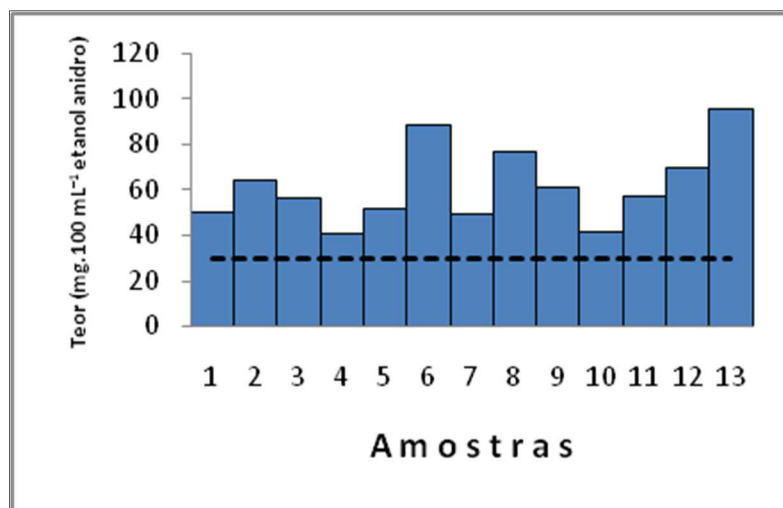
Os teores de acidez volátil expressos em ácido acético estão dentro do limite estabelecido pela legislação para bebidas alcoólicas, com exceção das amostras 5 e 6, observadas no diagrama da figura 1. Teores de acidez volátil em cachaças e aguardentes estão relacionados a fatores como controle inadequado da fermentação, tipo de levedura utilizada, condições de tratamento do caldo e contaminação por bactérias na fermentação<sup>16</sup>.

Os teores de aldeídos expressos em acetaldeídos (figura 2) constituiu-se no único parâmetro onde todos os valores estiveram acima do teor máximo permitido pela legislação, que é de 30 mg. 100 mL<sup>-1</sup>.

As concentrações elevadas de acetaldeído em toda a amostragem (valor médio de 61,78 mg. 100 mL<sup>-1</sup> etanol anidro) pode revelar resultado de oxidação ou contaminação do mosto por bactérias indesejáveis<sup>17</sup>.



**Figura 1:** Teores de acidez volátil (mg.100 mL<sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas.

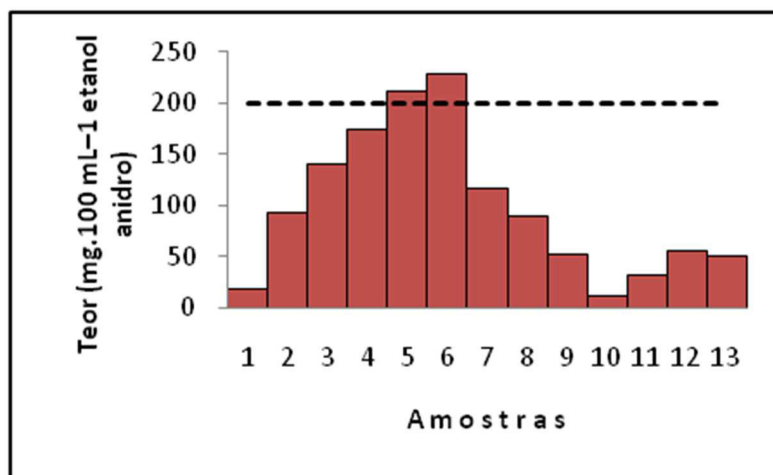


**Figura 2:** Teores de aldeídos (mg.100 mL<sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas.

A presença de aldeídos em bebidas alcoólicas em quantidades elevadas pode causar dores de cabeça, náuseas, confusão mental, queda da pressão sanguínea, entre outros sintomas<sup>18</sup>. A importância do controle de acetaldeído deve-se principalmente ao fato de que a Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer (IARC) classifica o acetaldeído como pertencente ao grupo 2B (possível carcinogênico para humanos) e o associa à formação de câncer de esôfago após ingestões de grandes quantidades de bebidas alcoólicas<sup>19</sup>.

As concentrações de acetato de etila, um dos principais ésteres responsáveis pelo aroma e sabor das cachaças e aguardentes, variaram de 11,8 a 228,8 mg. 100

mL<sup>-1</sup> (figura 3). Em apenas duas amostras ( 5 e 6) os valores desse parâmetro ultrapassaram o limite permitido pela legislação (máximo de 200 mg. 100 mL<sup>-1</sup>). O acetato de etila também é correspondente a 80% do conteúdo total de ésteres nas aguardentes. Este éster é característico da fração cabeça do destilado e participa de forma negativa sobre sua qualidade final; por isso, baixos teores desses compostos são sempre desejáveis em bebidas destiladas<sup>20</sup>.

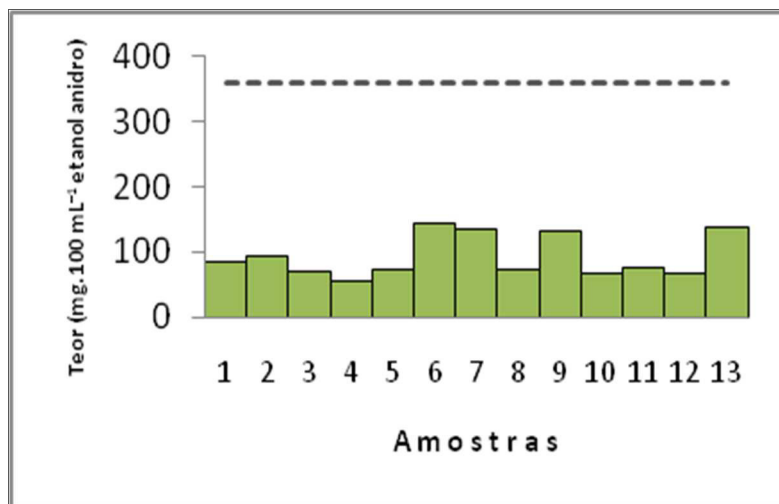


**Figura 3:** Teores de ésteres (mg.100 mL<sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas.

#### 5.4 Alcoois Superiores.

Os teores de alcoóis superiores foram obtidos mediante soma dos seguintes componentes: álcool isoamílico, álcool isobutílico e álcool n-propílico (n-propanol). Em toda amostragem as concentrações desses alcoóis não ultrapassaram os limites exigidos pela legislação mediante o somatório dos três alcoóis (360 mg. 100 mL<sup>-1</sup>). A literatura não estabelece concentrações limites para cada um dos três alcoóis isoladamente. A figura 4 mostra o comportamento desses alcoóis, que somados dão o resultado do parâmetro alcoóis superiores para aguardentes e cachaças.

Discriminadamente, por cada álcool componente dos alcoóis superiores, as médias das concentrações foram as seguintes: para álcool isoamílico (53,54 mg.100 mL<sup>-1</sup>); para álcool isobutílico (29,01 mg.100 mL<sup>-1</sup>) e para álcool n-propílico (82,44 mg.100 mL<sup>-1</sup>). A média para alcoóis superiores foi de 192,61 mg.100 mL<sup>-1</sup> (tabela 3).



**Figura 4:** Teores de alcoóis superiores (mg.100 mL<sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas.

A formação de alcoóis superiores pode ser influenciada por variáveis tais como: concentração de aminoácidos e pH do mosto, temperatura de fermentação, nível de inoculação, intervalo de tempo entre a fermentação e a destilação e tempo prolongado de armazenamento da cana, o que ocasiona a degradação de aminoácidos como a d-leucina e a valina<sup>17</sup>.

Segundo Nobrega, 1994, a presença de pequenas quantidades de alcoóis superiores em bebidas alcoólicas melhora a palatabilidade e o excesso tem efeito inverso, isto é, se relacionando com o mal estar (dor de cabeça, náuseas e fraqueza muscular). A maioria das aguardentes de boa qualidade sensorial possui os alcoóis superiores (isoamílico, isobutílico e n-propílico) dentro dos valores definidos pela legislação<sup>21</sup>.

## 5.5 Contaminantes Orgânicos

Os contaminantes orgânicos analisados nas amostras das aguardentes em estudo foram: metanol (álcool metílico), 2-butanol (álcool sec-butílico) e 1-butanol (álcool n-butílico).



## **5.6 Metanol.**

As aguardentes estudadas não registraram concentrações de metanol. Dados de baixos níveis de metanol ou de ausência deste componente são de relevância, uma vez que se constitui em aspecto qualitativo no tocante à segurança toxicológica<sup>22</sup>. Estudando qualidade da cachaça de cana-de-açúcar, também não detectaram metanol nas amostras analisadas. O álcool metílico (metanol) é indesejável nas cachaças e nas aguardentes. Uma vez no organismo, é oxidado a formaldeído e posteriormente a CO<sub>2</sub>, provocando acidose forte e afetando o sistema respiratório<sup>23</sup>.

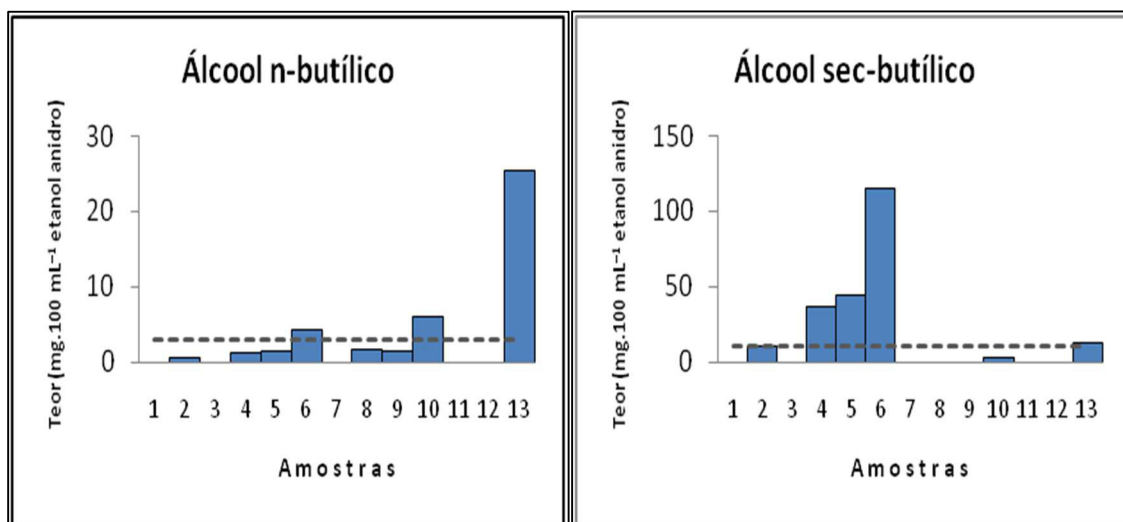
## **5.7 Álcool n-butílico (1-butanol).**

O álcool n-butílico é um dos componentes também caracterizado como contaminante orgânico em aguardentes e cachaças. Segundo a Instrução Normativa Nº 13 de 2005-MAPA, o limite máximo permitido para esse composto é de 3 mg.100 mL<sup>-1</sup> AA. Os valores encontrados nesta pesquisa foram normais para 10 amostras e em 3 amostras os valores ultrapassaram o limite máximo nas seguintes concentrações: 4,3; 6,1 e 25,5 mg.100 mL<sup>-1</sup> AA; portanto, isto significa que 23% das amostras se encontraram contaminadas pelo álcool n-butílico no universo de 13 amostras.

## **5.8 Álcool sec-butílico (2-butanol).**

O álcool sec-butílico é outro álcool também classificado como contaminante orgânico em cachaças e aguardentes. Este composto também mostrou, em 5 das 13 amostras analisadas (figura 5), níveis mais elevados que o limite máximo permitido (10 mg. 100 mL<sup>-1</sup> AA). Essas alterações se registraram dentro dos seguintes valores: 10,8; 13,0; 44,6 e 114,8 mg. 100 mL<sup>-1</sup> AA; o que significa que em 38% da amostragem, as aguardentes estiveram contaminadas pelo álcool sec-butílico. Schmidt et al, 2009, analisando aguardentes produzidas artesanalmente na região do Vale do Taquari –

RS, também encontraram níveis de álcool n-butílico e álcool sec-butílico acima dos valores máximos permitidos.



**Figura 5:** Teores de alcoóis n-butílico e sec-butílico (mg.100 mL<sup>-1</sup> A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas.

## 6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, os valores de grau alcoólico, cobre, chumbo, acidez volátil em ácido acético, alcoóis superiores e metanol (álcool metílico), nas treze amostras de aguardente analisadas se encontraram dentro dos limites exigidos pela legislação. O metanol não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas.

Estiveram em desacordo com os padrões de identidade e qualidade estabelecidos pela legislação brasileira, os seguintes parâmetros: acetaldeídos – toda a amostragem (100%); acetato de etila em 15% das amostras; álcool n-butílico em 23% das amostras e álcool sec-butílico em 38% das amostras.

Esses dados indicam que os produtores das aguardentes das duas regiões deveriam receber treinamentos, trocar experiências com produtores de outros estados da federação onde a qualidade do produto é melhor, e procurar suprir suas dificuldades tecnológicas com relação ao processo de produção, para obtenção de um produto de melhor qualidade, evitando riscos para saúde de seus consumidores.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] BRASIL, Instrução Normativa Nº 13 de 29 de junho de 2005. **Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardentes de Cana e Cachaça**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 de junho de 2005.
- [2] DE PAULA, V. C. **Estudo de mercado da cachaça do Sertão Maranhense – Relatório Técnico**. São Luis: SEBRAE, dez/2007a.
- [3] GUERRA, J.W.N. e SIMÕES, R.S. (Orgs.). **Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira**. Fichário Ernani Silva Bruno. 5. Equipamentos. São Paulo: Edusp / Imprensa Oficial / Museu da Casa Brasileira, 2001.
- [4] ZERON, C.A. (Org.). **Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira**. Fichário Ernani Silva Bruno. 1. Alimentação. São Paulo: Edusp / Imprensa Oficial / Museu da Casa Brasileira, 2000.
- [5] AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. **Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais**. Ciênc. Agrotec.; Lavras, v. 27, n. 3, p. 618-624, mai-jun., 2003.
- [6] CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA. **Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças**. Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impr.). v. 67, n. 1, São Paulo, 2008.
- [7] ESTEVANIM, M. **A cachaça como produto da cultura maranhense**. Revista Cambiassu, São Luis, ano XVIII, n. 4, jan a dz. 2008.
- [8] DE PAULA, V. C. **Relatório de Trabalho do projeto de Alambiques do Sertão Maranhense**. São Luis: SEBRAE, out/2007b.
- [9] MIRANDA, M. B. **Perfil físico-químico de aguardentes durante envelhecimento em tonéis de carvalho**. Ciênc. Technol. Alim.; Campinas, v. 28, supl., p. 84-89, 2008.
- [10] NASCIMENTO, R. F. **Aldeídos, Ácidos e Compostos Sulfurados em Aguardentes de Cana (Saccharum, spp)**. São Carlos, 1997, p. 126 (Tese de Doutorado). IQSC/USP.
- [11] NYKANEN, L. **Formation and occurrence of flavour compounds in wine and distilled alcoholic beverages**, Am. J. Enol. Viticult., Davis, v. 37, n. 1, p. 84-96, 1986.
- [12] MAIA, A. B. R. **Componentes secundários da Aguardente. STAB, Açúcar, Alcool e Subprodutos**. Piracicaba, v. 12., n. 6, p, 29-34, 1994.
- [13] YOKOYA, F. **Fabricação de aguardentes de cana. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia**. “Andre Tosello”, 1995. 87 p. (Série Fermentações Industriais).

- [14] SCHMIDT, L.; MARMITT, S.; OLIVEIRA, E. C.; SOUZA, C. F. V. **Características físico-químicas de aguardentes produzidas artesanalmente na região do Vale do Taquari no Rio Grande do Sul.** Alim. Nutr., Araraquara, v. 20, n. 4, p. 539-551, out/dez. 2009.
- [15] LAMIABLE, D. **Acute methanol intoxication.** EMC – Toxicol. Pathol., v. 1, p. 7-12, 2004.
- [16] PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R. **Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (Energus sp).** Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, 28 (1): 193-199, jan-mar. 2008.
- [17] PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M.; MORAIS, A. R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. **Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas gerais.** Ciência e Agrotecnologia, Lavras. V. 27, n. 5, p. 1068-1075. 2003.
- [18] NASCIMENTO, R. F. **Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages.** J. Chromatogr. A., Amsterdam, v. 782, p.13-23, 1997.
- [19] IARC, International Agency of Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide,** 1999; 71: 319 [Acesso em 29/11/2014] Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/volume71.pdf>.
- [20] BOGUSZ JÚNIOR, S.; KETZER, D. C. M.; GUBERT, R.; ANDRADE, L.; GOBO, A. B. **Composição química da cachaça produzida na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil.** Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, 26 (4): 793-798, out-dez. 2006.
- [21] ALMEIDA, M. E. W. e BARRETO, H. H. C. **Alcoóis superiores em aguardentes de cana por cromatografia em fase gasosa.** Rev. Inst. Adolfo Lutz. 31: 117-124. 1974.
- [22] VARGAS, E. A.; GLORIA, M. B. **Qualidade da cachaça de cana (*Saccharum officinarum* L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais.** Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 15. n.1, p 43-46. 1995.
- [23] GIUDICI, P.; ZAMBONELLI, C.; KUNKEE, R. E. **Increased production of n-propanol in wine by yeast strains having an impaired ability to form hydrogen sulfide.** Am. J. Enol. Vític. Davis. V. 44., n.1, p.17-21. 1993.
- [24] NOBREGA, I. C. C. **Características de qualidade em aguardentes de cana comerciais e comparação entre dois processos de fermentação.** Viçosa: UFV, 1994. 67p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).

Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa.  
1994.