

Artigo

Caracterização de Aguardentes Artesanais de Cana-de-açúcar Produzidas nas Regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense**Mendes Filho, N. E.;*** **Mouchrek Filho, V. E.;** **Castro, A. C.;** **Martins, V. M. C.;** **Souza, J. M. T.***Rev. Virtual Quim.*, 2016, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 8 de setembro de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Characterization of the Artisanal Brandies of Sugarcane Produced in the Regions of Alpercatas and Sertão Maranhense**

Abstract: The objective of this study was to characterize artisanal spirits of cane sugar produced in the regions of Alpercatas and Sertão Maranhense - MA, as the secondary components, organic and inorganic contaminants, and compare the results with the standards established by the legislation that approves the technical regulations for setting of identity and quality standards for spirits and cachaça of sugarcane in Brazil. They were analyzed thirteen samples from two regions by physicochemical and chromatographic methods as to their quality standards. The evaluated samples showed alcohol content levels, copper, lead, volatile acidity, higher alcohols and methanol, within the limits required by national legislation. However, some samples showed values for the content of ethyl acetate, n-butyl alcohol and sec-butyl alcohol higher than the identity and quality standards established by Brazilian legislation. Acetaldehyde values were found higher than established by legislation in all samples. These data indicate reinforce the need to implement appropriate training for artisan producers and the importance of exchanging experiences with producers in other rural or urban centers where product quality is better, in order to suppress their technological difficulties and obtain a product best quality.

Keywords: Artisanal brandies; quality control; chromatography; secondary compounds; organic contaminants.

Resumo

Objetivou-se, com este trabalho, caracterizar aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas nas regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense – MA, quanto aos componentes secundários, contaminantes orgânicos e inorgânicos, e comparar os resultados com as normas estabelecidas pela Instrução Normativa que aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardentes e cachaças de cana-de-açúcar no Brasil. Foram analisadas treze amostras 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, alcoóis superiores e metanol, dentro dos limites exigidos pela legislação nacional. Entretanto, algumas amostras apresentaram valores para os teores de acetato de etila, álcool n-butílico e álcool sec-butílico em desacordo com os padrões de identidade e qualidade estabelecidos pela Legislação brasileira. Foram verificados valores de acetaldeído superiores ao estabelecido pela Legislação em todas as amostras. Esses dados indicam reforçam a necessidade da implantação de treinamentos adequados para os produtores artesanais, além da importância da troca de experiências com produtores de outros centros rurais ou urbanos onde a qualidade do produto é melhor, a fim de suprimir suas dificuldades tecnológicas e obter um produto de melhor qualidade.

Palavras-chave: Aguardente; controle de qualidade; cromatografia; compostos secundários; contaminantes orgânicos.

* Universidade Federal do Maranhão, Centro Tecnológico, Departamento de Tecnologia Química, Campus do Bacanga, Avenida dos Portugueses, S/N, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

✉ nestoreverton@hotmail.com

DOI:

Caracterização de Aguardentes Artesanais de Cana-de-açúcar Produzidas nas Regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense

Nestor Everton Mendes Filho,^{a,*} Victor Elias Mouchrek Filho,^a Aleff C. de Castro,^b Vânia Magda C. Martins,^c João M. T. de Souza^d

^a Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, Campus do Bacanga, Avenida dos Portugueses, S/N, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

^b Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós Graduação em Química, Campus do Bacanga, Avenida dos Portugueses, S/N, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

^c Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Campus do Bacanga, Avenida dos Portugueses, S/N, CEP 65085-580, São Luís-MA, Brasil.

^d Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Av. Horácio Macedo, 2030, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* nestoreverton@hotmail.com

Recebido em 27 de abril de 2016. Aceito para publicação em 30 de agosto de 2016

1. Introdução

- 1.1.** Componentes secundários
- 1.2.** A importância de compostos secundários para a qualidade das aguardentes
- 1.3.** Alcoóis superiores
- 1.4.** Contaminantes orgânicos

2. Materiais e métodos

- 2.1.** Determinação do teor alcoólico
- 2.2.** Determinação de cobre e chumbo
- 2.3.** Determinação de componentes secundários e contaminantes orgânicos

3. Resultados

- 3.1.** Teor alcoólico
- 3.2.** Teor de cobre e chumbo
- 3.3.** Componentes secundários
- 3.4.** Alcoóis superiores
- 3.5.** Contaminantes orgânicos

4. Conclusão

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 até 6 g.L⁻¹ de açúcares expressos em sacarose.¹

O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil remonta ao século XVI, e a produção de açúcar a partir da cana colocou o Brasil colônia por muito tempo em posição de destaque no comércio internacional, caracterizando-se em um dos ciclos históricos do desenvolvimento brasileiro – o ciclo da cana-de-açúcar. O caldo de cana que ficava depositado nos comedouros (grandes gamelas de madeira) para consumo animal azedava e, deste modo, não servia para produção de açúcar. Esse caldo exalava um aroma agradável que levou os escravos a descobrirem que o produto apresentava um efeito embriagador e estimulante para o apetite. Uma vez que o caldo passou a ser útil, o mesmo era guardado em potes de barro – os primeiros alambiques. Estavam, dessa forma, inventando a fabricação da bebida no Brasil.²

Passaram-se os séculos, mas o processo de fabricação de aguardente artesanal de cana-de-açúcar no país ainda possui tecnologia precária. A maioria dos destiladores empregados nos alambiques para a obtenção do produto é feita de cobre, elemento químico pode se solubilizar na bebida durante o processo de destilação.³

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 alcoóis superiores.⁴

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 alcoóis metílico, n-butílico e sec-butílico, e 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.¹

A aguardente de cana-de-açúcar produzida no estado do Maranhão quase nunca é exportada, mas apresenta potencial econômico e social nas regiões em que é comercializada.⁵

Não há muitos dados sobre a produção de aguardente ou “cachaça de alambique” no Maranhão. Sabe-se, no entanto, que o Estado não é um grande produtor e que a área de maior concentração de produção da bebida compreende alguns municípios do sertão maranhense localizados na parte sudeste do Estado. Nesta região, concentra-se toda produção do destilado do Estado do Maranhão.²

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, no entanto, a falta de recursos próprios para

o investimento na melhoria das estruturas dos alambiques ainda é um entrave, pois muitos produtores não têm somente a produção da cachaça como única atividade para o sustento 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, os objetivos deste trabalho foram: 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.

Tabela 1. Limites mínimos e máximos para componentes secundários em aguardentes de cana-de-açúcar¹

COMPONENTES	LIMITES (mg 100 mL ⁻¹ 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 ^{1*}	-	360
Congêneres ^{2*}	200	650

^{1*} Soma dos valores dos alcoóis isoamílicos, isobutílico e n-propílico;

^{2*} Soma dos valores de acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural/hidroximetilfurfural e alcoóis superiores;

Tabela 2. Limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos permitidos em aguardente de cana-de-açúcar¹

CONTAMINANTES	LIMITES MÁXIMOS
ORGÂNICOS	
Carbamato de etila (µg.L ⁻¹)	150
Álcool sec-butílico (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	10
Álcool metílico (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	200
Álcool n-butílico (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	3
INORGÂNICOS	
Cobre (mg.L ⁻¹)	5
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,2
Arsênio (mg.L ⁻¹)	0,1

1.1. 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.

1.2. A Importância de compostos secundários para a qualidade das 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.⁶

Baixos teores de aldeídos nas bebidas melhoram a qualidade, enquanto que teores mais elevados estão associados à intoxicação, sudorese, queda de pressão e sintomas de “ressaca” como náuseas, vômitos, dores de cabeça.⁷

O acetaldeído e outros aldeídos alifáticos de cadeia curta possuem odor intenso, o que pode aumentar o sabor picante das bebidas destiladas.⁸

Os ésteres são compostos consideravelmente desejáveis quando não ultrapassam os limites máximos (200,0 mg.100 ml⁻¹ de AA), 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.⁹

1.3. Alcoóis 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. 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.¹⁰

Schmidt *et al.*,¹¹ discorrem que 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.

1.4. 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.¹²

Ainda, fazem parte dos contaminantes orgânicos em cachaças e aguardentes os compostos álcool n-butílico e álcool sec-butílico.

2. Materiais e métodos

Para a caracterização das amostras coletadas, recorreu-se às seguintes dependências: Laboratório de Análises Físico-Químicas de Alimentos e Águas da Universidade Federal do Maranhão – UFMA; Laboratório de Análises de Solos da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA e Laboratório de Análise de Traços da Universidade Federal do Ceará – UFC. As amostras foram provenientes de treze localidades em oito 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 municípios da região de Alpercatas, foram coletadas amostras nos municípios de Buriti Bravo, Mirador e Sucupira do Norte. Entre os nove municípios da região de Sertão Maranhense, foram coletadas amostras nos municípios de Paraibano, Passagem Franca, Pastos Bons, São João dos Patos e Sucupira do Riachão.

Após a aquisição das aguardentes, as amostras foram identificadas por município e engenho de origem e conduzidas, à temperatura ambiente (± 25 °C), ao Laboratório de Análises Físico-químicas de Alimentos e Águas – PCQA-DETQI/UFMA, onde foram analisadas.

2.1. 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.

2.2. 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 – CuCl_2) e chumbo (Merk – PbCl_2) nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg.L^{-1} , preparados em

solução hidroalcoólica 40% v.v⁻¹ a 20 °C.

2.3. 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 μm ; 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).

3. Resultados

Os resultados das análises físico-químicas e componentes químicos foram tabulados e analisados, empregando-se planilhas no programa Microsoft Excel 2010. Os valores mínimos, máximos e média destes resultados são apresentados na tabela 3.

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

A.A = álcool anidro (etanol); n.d = não detectado; *Estabelecidos pela Instrução Normativa Nº13, de 29/06/2005

Análises	Unidades	Valor Mínimo Obtido	Valor Máximo Obtido	Valor Médio	Limites*	
					Mínimo	Máximo
Parâmetros físico-químicos						
pH	-	4,02	4,68	4,25	-	-
Grau alcoólico (°GL)	% v.v ⁻¹ (20 °C)	42,3	51,4	43,84	38	54
Componentes secundários (congêneres)						
Acidez volátil, em ác. Acético	mg.100 mL ⁻¹ A.A	16,1	300,9	45,06	-	150
Ésteres, em acetato de etila	mg.100 mL ⁻¹ A.A	11,8	228,8	98,0	-	200
Aldeídos, em acetaldeído	mg.100 mL ⁻¹ A.A	40,4	95,9	61,78	-	30
Alcoóis superiores						
Álcool isoamílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	1,4	96,8	60,23	-	-
Álcool isobutílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	16,4	45,5	29,01	-	-
Álcool n-propílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	22,4	179,8	82,85	-	-
Contaminantes orgânicos						
Álcool metílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	n.d	n.d	n.d	-	20
Álcool n-butílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	0	25,50	3,26	-	-
Álcool sec-butílico	mg.100 mL ⁻¹ A.A	0	114,8	17,05	-	-
Contaminantes inorgânicos						
Cobre	mg . L ⁻¹	0	0,280	0,014	-	5,0
Chumbo	mg . L ⁻¹	0	0,080	0,034	-	0,2

3.1. 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.

3.2. Teores de cobre e chumbo

Os teores de cobre e chumbo, expressos na tabela 3, mostraram valores menores que 5,0 mg. L⁻¹ para o cobre e menores que 2,0 mg. L⁻¹ 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.

3.3. 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.¹³

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⁻¹.¹

As concentrações elevadas de acetaldeído em toda a amostragem (valor médio de 61,78 mg. 100 mL⁻¹ etanol anidro) pode revelar resultado de oxidação ou contaminação do mosto por bactérias indesejáveis.¹⁴

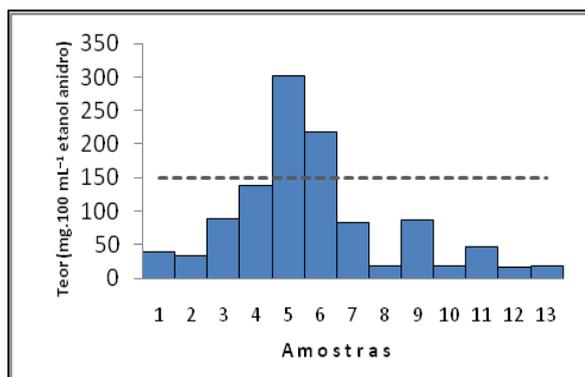


Figura 1. Teores de acidez volátil (mg.100 mL⁻¹ A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas

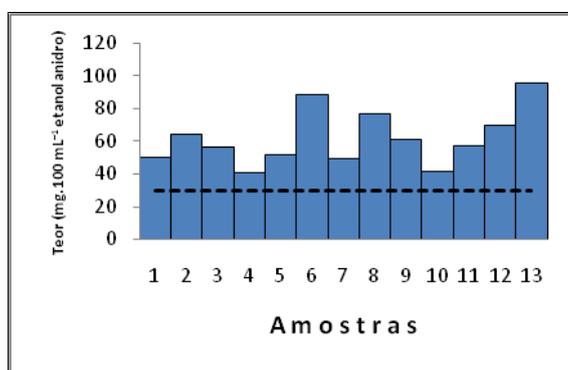


Figura 2. Teores de aldeídos (mg.100 mL⁻¹ A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas

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.¹⁵

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⁻¹ (figura 3). Verificou-se, ainda, que duas das amostras avaliadas apresentaram teores de acetato de etila superiores ao limite permitido pela legislação (máx. 200 mg.100 mL⁻¹). 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.¹⁶

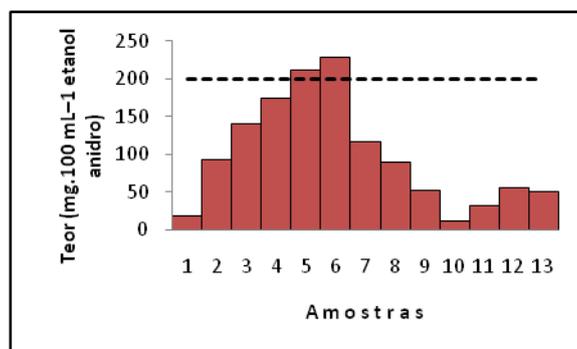


Figura 3. Teores de ésteres (mg.100 mL⁻¹ A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas

3.4. Alcoóis 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⁻¹). 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⁻¹); para álcool isobutílico (29,01 mg.100 mL⁻¹) e para álcool n-propílico (82,44 mg.100 mL⁻¹). A média para alcoóis superiores foi de 192,61 mg.100 mL⁻¹ (tabela 3).

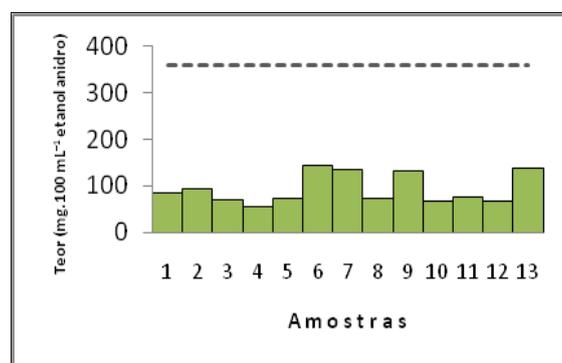


Figura 4. Teores de alcoóis superiores (mg.100 mL⁻¹ A.A) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas

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.¹⁴

Segundo Nobrega, 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).⁹ A maioria das aguardentes de boa qualidade sensorial possui os alcoóis superiores (isoamílico, isobutílico e n-propílico) dentro dos valores definidos pela legislação.¹⁷

3.5. 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).

3.5.1. 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. O álcool metílico (metanol) é indesejável nas cachaças e nas aguardentes. Uma vez no organismo, é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a CO₂, provocando acidose forte e afetando o sistema respiratório.¹⁸

3.5.2. 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⁻¹ 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⁻¹ AA; portanto, isto significa que 23% das amostras se encontraram contaminadas pelo álcool n-butílico no universo de 13 amostras (figura 5A).

3.5.3. 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 5B), níveis mais elevados que o limite máximo permitido (10 mg. 100 mL⁻¹ AA). Essas alterações se registraram dentro dos seguintes valores: 10,8; 13,0; 44,6 e 114,8 mg. 100 mL⁻¹ AA; o que significa que em 38 % da amostragem, as aguardentes estiveram contaminadas pelo álcool sec-butílico. Schmidt *et al.*,¹¹ 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.

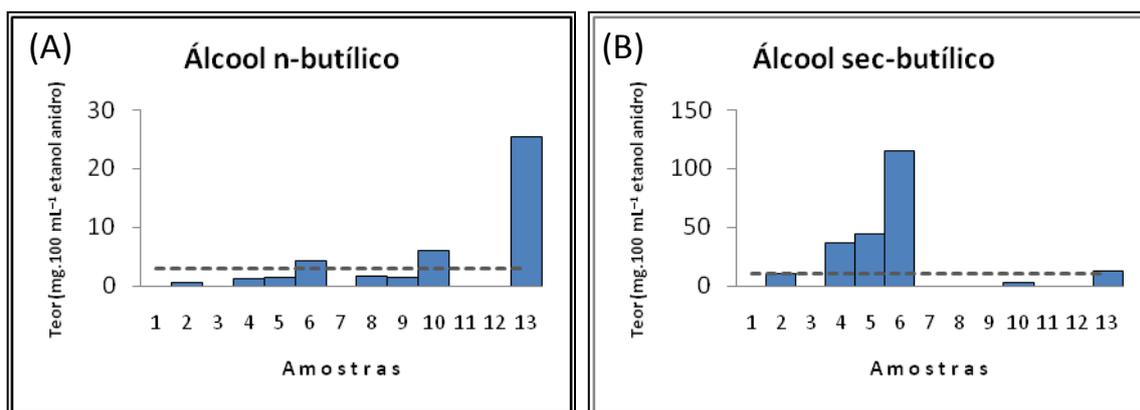


Figura 5. Teores de alcoóis n-butílico (A) e sec-butílico (B) (mg.100 mL⁻¹ AA) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas **Figura 5.** Teores de alcoóis n-butílico (A) e sec-butílico (B) (mg.100 mL⁻¹ AA) nas amostras de aguardente artesanal de cana-de-açúcar estudadas

4. 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.

Os dados obtidos reforçam a importância do desenvolvimento de projetos visando o aperfeiçoamento do processo produtivo bem como a implantação de treinamentos adequados para os produtores artesanais. O intercâmbio de conhecimentos e experiências com produtores de outros estados da federação nos quais a qualidade do produto é melhor também é fundamental no sentido de suprimir suas dificuldades tecnológicas e de contribuir para a obtenção de um produto de melhor qualidade,

evitando riscos para saúde de seus consumidores.

Referências Bibliográficas

- 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, 2005. [\[Link\]](#)
- ² de Paula, V. C. Estudo de mercado da cachaça do Sertão Maranhense. *Relatório Técnico da SEBRAE*, São Luís - MA, 2007. [\[Link\]](#)
- ³ 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. *Ciência Agrotecnologia* **2003**, *27*, 618. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ Caruso, M. S. F.; Nagato, L. A. F.; Alaburda, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. *Revista do Instituto Adolfo Lutz* **2008**, *67*, 28. [\[Link\]](#)
- ⁵ Estevanim, M. A cachaça como produto da cultura maranhense. *Revista Cambiassu* **2008**, *4*, 158. [\[Link\]](#)
- ⁶ Miranda, M. B.; Martins, N. G. S.; Belluco, A. E. S.; Horri, J.; Alcarde, A. R. Perfil físico-químico de aguardentes durante envelhecimento em tonéis de carvalho.

Ciência e Tecnologia de Alimentos **2008**, *28*, 84. [[CrossRef](#)]

⁷ Nascimento R. F.; Marques J. C.; Lima Neto, B. S.; Keukeleire, D.; Franco, D. W. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A* **1997**, *782*, 13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁸ Nykanen, L. Formation and occurrence of flavour compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *American Journal of Enology and Viticulture* **1986**, *37*, 84. [[Link](#)]

⁹ Nóbrega. I. C. C. Análise dos compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do "headspace" e cromatografia gasosa-espectrometria de massas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2003**, *23*, 210. [[CrossRef](#)]

¹⁰ Alcarde, A. R.; Souza, P. A.; Belluco, A. Aspectos da composição química de aguardente de cana-de-açúcar produzida por metodologias de dupla destilação em alambique retificador. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2011**, *31*, 355. [[CrossRef](#)]

¹¹ 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. *Alimentos e Nutrição* **2009**, *20*, 539. [[Link](#)]

¹² Lamiabile, D.; Hoizey, G.; Marty, H.; Vistelle, R. Acute methanol intoxication. *EMC-Toxicologie-Pathologie* **2004**, *1*, 7. [[CrossRef](#)]

¹³ 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 (*Enercus sp*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2008**, *28*, 193. [[CrossRef](#)]

¹⁴ 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* **2003**, *27*, 1068. [[CrossRef](#)]

¹⁵ IARC. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. *International Agency of Research on Cancer* **1999**, *71*, 319. [[Link](#)]

¹⁶ Bogusz Jr. S.; Ketzer, D. C. M.; Gubert, R.; Andrades, L.; Gobo, A. B. Composição química da cachaça produzida na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2006**, *26*, 793. [[CrossRef](#)]

¹⁷ Araujo, J. M. A., Coelho, S. R. M., Macêdo, J. A. B.; Scheuermann Salinas, E. S. Álcoois superiores em aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar. *Arquivo de ciências da saúde UNIPAR* **2000**, *4*, 243. [[Link](#)]

¹⁸ 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. *American Journal of Enology and Viticulture* **1993**, *44*, 17. [[Link](#)]