

**PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E  
CROMATOGRÁFICOS EM AGUARDENTES DE  
CANA QUEIMADA E NÃO QUEIMADA**

**JOSÉ MASSON**

**2005**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**JOSÉ MASSON**

**PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS EM  
AGUARDENTES DE CANA QUEIMADA E NÃO QUEIMADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação “Stricto Sensu” em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

**Orientadora**

**Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso**

**LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2005**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Masson, José.

Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de  
cana queimada e não queimada / José Masson. -- Lavras : UFLA, 2005.  
69 p. : il.

Orientadora: Maria das Graças Cardoso.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia.

1. Cachaça. 2. Característica físico-química. 3. Aguardente de cana  
queimada e não queimada. 4. Furfural. I. Universidade Federal de Lavras.  
II. Título.

CDD-663.53

**JOSÉ MASSON**

**PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS EM  
AGUARDENTES DE CANA QUEIMADA E NÃO QUEIMADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação “Stricto Sensu” em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 15 de junho de 2005

**Prof. Dr. Luiz Antônio de Bastos Andrade**

**DAG - UFLA**

**Prof. Dr. Ruy Carvalho**

**DQI -UFLA**

**Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso**  
**UFLA**  
**(Orientadora)**

**LAVRAS**  
**MINAS GERAIS – BRASIL**

A minha esposa Docinea Aparecida pelo apoio, carinho e compreensão.

### **OFEREÇO**

Aos meus filhos,  
Erich Raphael, Neilor Paulo e  
José Junior (Juninho), pela compreensão, apoio e torcida.

### **DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS pelo dom da vida e proteção.

A minha família e familiares, que sempre me apoiaram.

À profa. Maria das Graças Cardoso pela confiança, incentivo, ensinamentos e amizade.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Cuiabá pelo apoio, tornando possível a qualificação do seu quadro de recursos humanos.

À Universidade Federal de Lavras e aos Departamentos de Ciência dos Alimentos e de Química pela oportunidade de realização do mestrado e pela utilização de seus laboratórios.

Aos professores do DCA/UFLA pela amizade e ensinamentos.

À empresa Jangada Agropastoril LTDA, na pessoa do Sr. Paulo, pelo fornecimento de amostras de aguardente utilizada no experimento.

À agradável convivência com os amigos João Vicente, Peter e Mercê.

Aos professores Ademir, José Libêncio, Osvaldo e Ulisses e aos servidores Deusdedit, Tião e Elias pelo apoio logístico para a produção das aguardentes no CEFET-Cuiabá.

Aos demais professores e servidores do CEFET-Cuiabá pelo apoio e aquiescência de minha falta.

Aos alunos Emerson, Terry e Magson, do CEFET-Cuiabá, pela ajuda na produção de aguardente para amostras.

Aos colegas e amigos do laboratório, Luciene, Jeancarlo, Cleuza, e em especial ao Fernando, que me ajudaram nas análises das amostras.

Aos demais colegas, Vanisse, Rafaela, Alcilene, Annete, Ana Paula, Nilmar, Lidiany, Luis Gustavo, Stefânia, Fabiana, Fabiane Cantão, Juliana, Luciana, Luciano e Milene, pela amizade e colaboração.

Ao Flávio Pimentel pela valorosa colaboração na transferência de conhecimentos de operacionalização com o cromatógrafo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

MUITO OBRIGADO

## RESUMO

MASSON, José. **Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada.** 2005. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras – MG.

Na produção da aguardente de cana o processo é natural e espontâneo, tendo alguns pontos críticos nas etapas devido à presença de microrganismos contaminantes e de substâncias indesejáveis que, podem interferir no processo, bem como na qualidade da bebida. Além do etanol e da água, a aguardente contém em menor concentração grande quantidade de compostos químicos, formados nas diferentes etapas, devido à qualidade da matéria-prima, à linhagem de levedura empregada e às condições de fermentação, destilação e envelhecimento. Este trabalho teve por objetivo avaliar as concentrações de furfural e outros componentes (álcoois superiores, ésteres, aldeídos, cobre, acidez volátil, metanol e grau alcoólico) de aguardentes obtidas de cana com e sem queima prévia. Foram utilizadas amostras de aguardente artesanal de cana queimada e não queimada, fermentadas com a mesma levedura e destiladas no mesmo destilador; amostras de produtor de aguardente industrial de cana queimada e amostras obtidas de outro produtor artesanal de cana não queimada. As análises físico-químicas e cromatográficas (CG) foram realizadas no Laboratório de Análise Físico-química de Aguardente - LAFQA/DQI na Universidade Federal de Lavras. As concentrações de furfural apresentaram diferença significativa ( $P < 0,01$ ) entre os grupos de aguardentes artesanais obtidas de cana-de-açúcar com e sem queima prévia, oriundas de um mesmo processo de produção, com médias de  $1,48 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol e  $0,63 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol, respectivamente, embora tenham estado abaixo do limite máximo ( $5,0 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol) permitido. Os demais componentes das aguardentes estudados não foram afetados significativamente pela queima prévia da cana-de-açúcar.

---

Comitê Orientador: Maria das Graças Cardoso – UFLA (Orientadora); Augusto Ramalho de Moraes, Eduardo Valério de Barros Vilas Boas – UFLA (Co-orientadores).

## ABSTRACT

MASSON, José. **Physicochemical and chromatographic parameters in sugar cane brandies from burnt and non-burnt cane.** 2005. 69p. Dissertation (Master in Food Science) – Federal University of Lavras – Minas Gerais, Brazil.

In the manufacture of sugar cane brandy, the process is natural and spontaneous, its having some critical points in the steps due to the presence of contaminant microorganisms and undesirable substances which, may interfere in the process as well as in the quality of the beverage. In addition to ethanol and water, sugar cane brandy possesses at lower concentration a greater amount of chemical compounds formed in the different steps owing to the quality of the raw material, the strain of the yeast employed and to the conditions of fermentation distillation and aging. This work was intended to evaluate the concentrations of furfural and other components (higher alcohols, esters, aldehydes, copper, volatile acidity methanol and alcoholic degree) of sugar cane brandies obtained from sugar cane both with and without previous burning. Samples of artisanal brandies from burnt and non-burnt cane, fermented with the same yeast and distilled in the same still, samples of burnt cane from an industrial brandy producer and samples of non-burnt cane obtained from another artisanal producer were utilized. The physicochemical and chromatographic (CG) analyses were accomplished in the Sugar Cane Brandy Physicochemical Analysis Laboratory (Laboratório de Análise Físico-química de Aguardente) – LAFQA/DQI in the Federal University of Lavras. The concentrations of furfural showed significant differences ( $P < 0.01$ ) among the groups of artisanal brandies obtained from sugar cane obtained from sugar cane with and without previous burning, coming from a same manufacturing process with means of 1.48 mg. 100mL<sup>-1</sup> ethanol and 0.63mg. 100mL<sup>-1</sup> ethanol, respectively, although they have been below the maximum limit (5.0 mg.100mL<sup>-1</sup> ethanol) allowed. The other components of the brandies studied were not affected significantly by the previous burning of sugar cane.

---

Guidance Committee: Maria das Graças Cardoso - UFLA (adviser); Augusto Ramalho de Moraes, Eduardo Valério de Barros Villas Boas – UFLA (co-advisers).

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	3
2.1 História da aguardente.....	3
2.2 Caracterização da aguardente.....	4
2.3 Matéria-prima.....	5
2.4 Fermentação .....	7
2.5 Destilação .....	10
2.6 Legislação .....	13
2.7 Reações e produtos da fermentação e destilação.....	15
2.8 Envelhecimento.....	22
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	23
3.1 Análises físico-químicas .....	23
3.2 Análises cromatográficas .....	26
3.2 Delineamento experimental e análise estatística.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
4.1 Furfural.....	30
4.2 Álcoois superiores .....	32
4.3 Ésteres .....	36
4.4 Aldeídos .....	38
4.5 Cobre.....	39
4.6 Acidez volátil .....	41
4.7 Metanol .....	42
4.8 Grau alcoólico .....	44
5 CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46
ANEXOS .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de cana-de-açúcar no Brasil teve início em meados do século XVI, destinando-se principalmente à obtenção de açúcar mascavo e rapadura. Neste período, apenas uma pequena parte desta produção era reservada à manufatura de aguardente, a qual era consumida em grande escala nas zonas rurais e, principalmente, nas periferias das grandes cidades. Atualmente a aguardente está presente em todos os segmentos da sociedade brasileira (Pataro et al., 2002).

Dados da Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE) relatam que em 2003 foram produzidos 1,3 bilhões de litros de aguardente, porém a produção total passa dos 3,0 bilhões de litros anualmente, o que por si só evidencia a importância sócio-econômica deste agronegócio, contando em torno de 30 mil estabelecimentos produtores de aguardente de cana, gerando mais de 400 mil empregos diretos e indiretos.

Segundo Vasconcelos (2003), em 2002 foram exportados 14,8 milhões de litros (cerca de 1% da produção) para 70 países, gerando para o Brasil US\$ 9 milhões por ano. A Europa compra por volta de 60% da aguardente exportada, sendo que a Alemanha é a maior importadora, com 30%.

Os produtores de aguardente são divididos em três grupos, artesanal, profissional e empresarial, sendo predominantes os grupos artesanais e profissionais, cuja produção é de 40.000 litros por safra. No Estado de Minas Gerais existem mais de 8500 alambiques artesanais e profissionais, muitos fazendo parte da cultura local; porém, mais de 90% não possuem registro e nem controle de qualidade eficiente (Cardoso, 2001).

O processo de produção é natural e espontâneo, tendo alguns pontos críticos na produção deste destilado devido à presença de microrganismos

contaminantes e de substâncias indesejáveis que podem interferir no processo, bem como na qualidade da bebida.

Na produção de aguardente, principalmente nas grandes empresas, utiliza-se a queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar a colheita. Provavelmente, as substâncias oriundas da combustão aderem-se à cana-de-açúcar, podendo ser transferidas para o produto. A queima do palhiço da cana-de-açúcar gera compostos, dentre eles o furfural, os quais possivelmente são transferidos da cana queimada para a aguardente durante o processo de produção, sendo indesejáveis e, conseqüentemente, reduzindo sua qualidade.

Por ser uma atividade do agronegócio em expansão, estudos sobre a produção e a composição da aguardente são requeridos para que se implantem programas de qualidade, garantindo produtos uniformes e com padrões de qualidade adequados ao mercado internacional. O conhecimento aprimorado da composição da bebida propiciará estudos toxicológicos amplos, oferecendo subsídios para uma legislação mais completa, contribuindo para melhorar a qualidade da aguardente, que é uma bebida genuinamente brasileira.

Com base no exposto, o presente trabalho objetivou avaliar as concentrações de furfural e outros componentes em aguardentes obtidas de cana-de-açúcar com ou sem queima prévia.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 História da aguardente**

A relação entre aguardente, cultura e alegria não vem de hoje. Ela está presente nas ricas manifestações folclóricas e artísticas do Brasil, e é elogiada e apreciada por intelectuais do mundo inteiro, que encontram nestas manifestações uma parte de suas próprias culturas condensadas na literatura, poesia, música, gastronomia, carnaval e religiões brasileiras. Em todas elas a aguardente ganha notoriedade.

As primeiras menções sobre álcool na Europa datam do século XII (Pataro et al., 2002).

O rum é o destilado do melão ou de xaropes produzidos durante a fabricação do açúcar de cana em vários países da América Central. A tequila é produzida pelos mexicanos a partir da fermentação e destilação da seiva de agave (Lima, 2001).

Cascudo (1968) relata que na América do Sul os índios preparavam bebidas alcoólicas partindo da fermentação da mandioca, banana, milho, caju e outras frutas. Os índios praticam até hoje a técnica da cauinagem, cujo processo da fermentação teve início na mastigação do substrato. Segundo o autor a aguardente é a mais comunitária das bebidas, sendo usada em festas, cerimônias tribais, cultos religiosos e oferendas votivas aos mortos, muito além das terras brasileiras.

A produção de aguardente é uma atividade desenvolvida em todo o Brasil e, pelo seu valor histórico, parece ter incorporado os segredos e a tradição de Minas Gerais. Até o início da década de 80, conceitos crendices e técnicas populares envolviam esta atividade de tal forma que cada alambique parecia produzir uma aguardente especial e diferente de todas as outras. Hoje, a

produção da aguardente de alambique vem passando por uma profunda revisão em seus conceitos e iniciativas empreendedoras. Entre estes, podemos citar a introdução da pesquisa e a postura dos novos investidores do agronegócio da aguardente, que visam a qualidade e o lucro, deixando de lado a idéia de que a atividade seria simplesmente para complementação do orçamento da propriedade e manutenção das instalações agropecuárias (SEBRAE, 2005).

## **2.2 Caracterização da aguardente**

De acordo com a legislação brasileira, a aguardente é definida como a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% v/v a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar (Brasil, 1997).

As bebidas alcoólicas são classificadas em dois grupos: fermentadas e destiladas. Fermentadas são aquelas preparadas por fermentação e operações posteriores de clarificação e acabamento. Entre estas encontram-se o vinho obtido de uvas e outras frutas, os fermentados obtidos de grãos e de outras partes vegetais, os fermentados de seiva e os fermentados de mel. Destiladas são aquelas em que o mosto, após a fermentação, sofre algum processo de destilação (Feltre & Setsuo, 1974).

As bebidas alcoólicas possuem características próprias de aroma e sabor conferidas pela presença de diversos constituintes do processo fermentativo. Além do etanol, muitos compostos orgânicos, como álcoois superiores, ácidos orgânicos e ésteres podem estar presentes. Do ponto de vista microbiológico, a variação qualitativa e quantitativa destes produtos é devida à estirpe de levedura utilizada (Mendonça et al., 1999).

Além do etanol e da água, a aguardente contém em menor concentração grande número de compostos orgânicos, os quais são incorporados ao longo de todo o processo produtivo, sendo conhecidos como congêneres. Os compostos

presentes e suas respectivas concentrações são formados, em diferentes níveis, devido ao tipo de substrato utilizado, à linhagem de levedura empregada e às condições de fermentação, de destilação e de envelhecimento (Brasil, 1997).

### **2.3 Matéria-prima**

Em 2004, dados do IBGE mostraram que a produção de cana-de-açúcar foi de 416.256.260 toneladas, sendo a maior produção de todos os tempos.

Esta é uma planta pertencente à classe das monocotiledôneas, família Poaceae (Gramineae), gênero *Saccharum* e espécie *Saccharum* spp. O nome atual da espécie está relacionado ao fato de que todas as variedades de cana atualmente cultivadas no mundo são para produção de açúcar, álcool, aguardente ou forragem, são híbridas, resultantes de cruzamentos entre diferentes espécies de plantas (atualmente, conhecidas e catalogadas, existem trinta espécies). As principais espécies conhecidas têm origem na Oceania (Nova Guiné) e Ásia (Índia e China) (Andrade, 2001).

A industrialização da cana-de-açúcar no Brasil tem grande importância econômica, estimando-se que cerca de 15 milhões de pessoas, entre empregos diretos e indiretos, estejam envolvidas nas atividades de produção de aguardente, álcool, açúcar, melado e rapadura (SEBRAE, 2005).

Stupiello (1992) conceitua qualidade da matéria-prima como o conjunto de características compatíveis com as exigências da indústria que devem atender a uma conjunção de parâmetros tecnológicos e microbiológicos que definam a sua qualidade e tenham influência fundamental no processamento. Segundo Clarke & Legendre (1999), dentre os fatores de qualidade da matéria-prima que influem no rendimento do processo de produção de aguardente estão a variedade, o conteúdo de sólidos solúveis e de açúcares, o teor de impurezas e fibra na cana e os fatores de estresse e deterioração, causados por atraso no processamento.

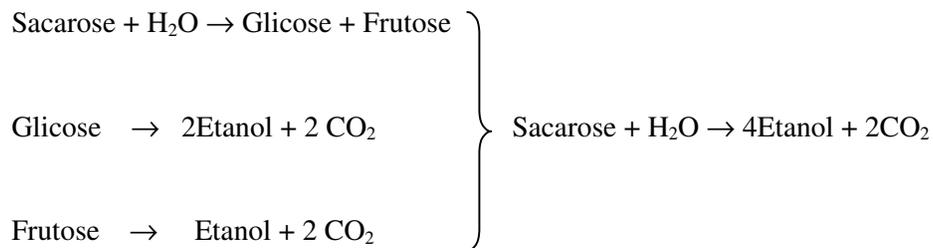
A composição média do colmo de cana-de-açúcar maduro compõe-se de 10% de fibras e 90% de caldo, sendo de 70% a 90% (dos sólidos solúveis) constituídos de sacarose; 65% a 80% de água; 2% a 4% de glicose e frutose; 3% a 5% de sais; 0,5% a 0,6% de proteína; 0,001% a 0,05% de amido; 0,05% a 0,15% de ceras e graxas e 3% a 5% de corantes (Stupiello, 1987). O pH do caldo de cana varia entre 5,2 - 5,8 (Lima, 1975). Estas características tornam o caldo de cana-de-açúcar um excelente meio para desenvolvimento de microrganismos. O pH ideal para o processo fermentativo está no intervalo de 4,0 a 4,5, o qual auxilia o controle da contaminação bacteriana (Angelis, 1992). A acidez total no vinho deve ser da ordem de 2,5-3,0 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L, não devendo ultrapassar esse limite, pois em faixas superiores podem ocorrer danos fisiológicos para as leveduras, prejudicando as características do produto final (Bovi & Marques, 1983).

Recomenda-se, tanto para cana sem queima como para cana queimada, que o intervalo entre corte e moagem não ultrapasse 48 horas. Para a produção de aguardente de qualidade deve ser utilizada a cana colhida sem queima e processada no mesmo dia. Quando a cana é queimada para efetuar o corte, há uma modificação considerável na fisiologia e morfologia do colmo, dependendo da intensidade do fogo e da temperatura ambiente por ocasião da queima. A perda de açúcares pode atingir 14,5% e pode ser resultante da exsudação após a queima; além de causar a inversão gradativa do açúcar pelas enzimas hidrolíticas no colmo, causa um incremento na contaminação microbiana pela multiplicação no líquido exsudado e impregnação de partículas do solo na superfície do colmo. Outra forma de deterioração fisiológica é resultante da transpiração e respiração, causando depreciação do produto e favorecendo a ação microbiológica (Yokoya, 1995).

## 2.4 Fermentação

O processo fermentativo consiste basicamente no desdobramento do açúcar (sacarose) em álcool e CO<sub>2</sub>. Entretanto, dependendo de como essa transformação é realizada, pode-se obter maior ou menor quantidade de aguardente e produto de melhor ou pior qualidade. O teor alcoólico no vinho é determinante para a qualidade da fermentação alcoólica que lhe deu origem.

A conversão da sacarose em etanol pela levedura é realizada por uma via denominada cientificamente Embden-Meyerhoff-Parnas (EMP), resultando no final do processo, etanol e gás carbônico, em que se observa:

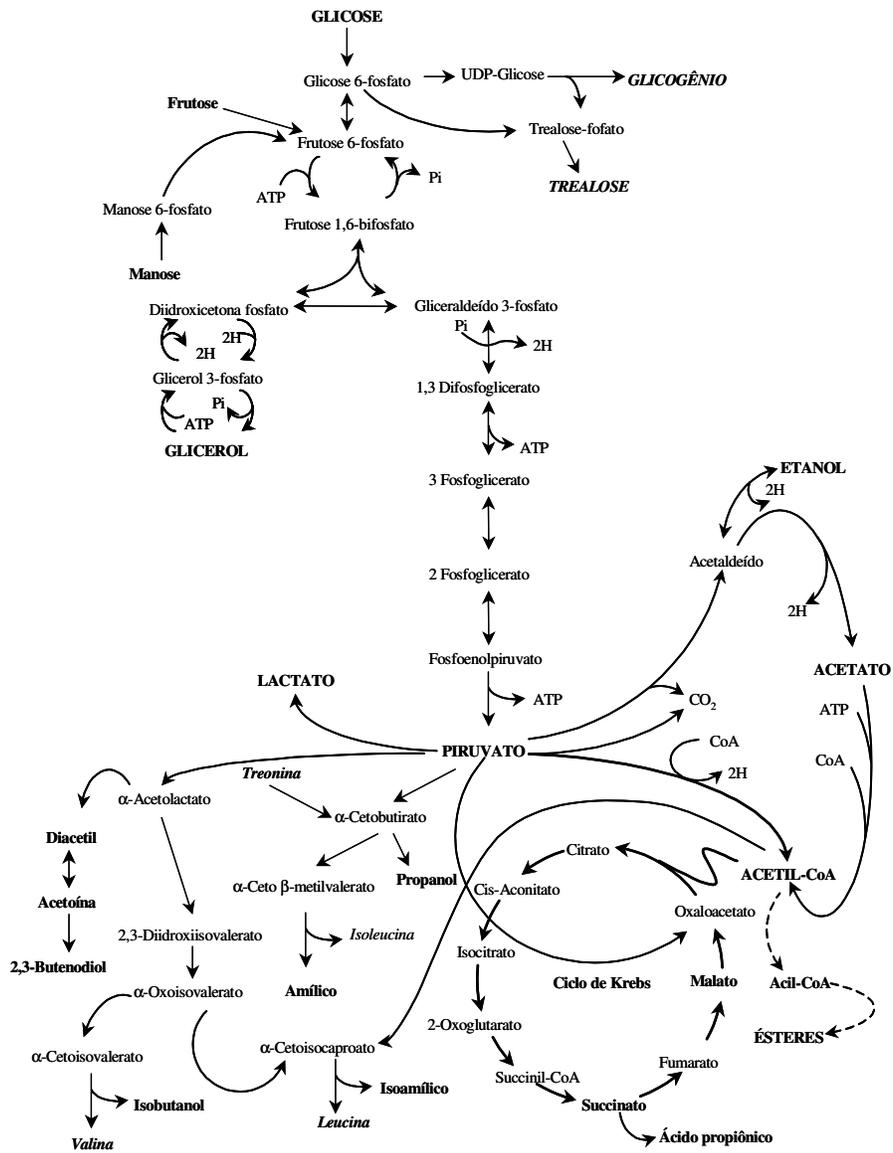


Durante a fermentação alcoólica, além da formação de álcool etílico e dióxido de carbono como produtos principais, ocorre também a formação de pequenas quantidades de outros compostos, os quais recebem a denominação de produtos secundários ou congêneres. Estes contribuem para o sabor e aroma final da aguardente.

As principais vias metabólicas da formação desses compostos a partir da glicose estão apresentadas na Figura 1.

Os principais produtos formados são: glicerol, ácido acético, acetato de etila, 2-metil butanol-1 (álcool amílico), 2,3-butanodiol, acetaldeído, ésteres e 3-metil butanol-1 (álcool isoamílico) (Schwan & Castro, 2001).

No caso de contaminação bacteriana, os açúcares podem ser desviados

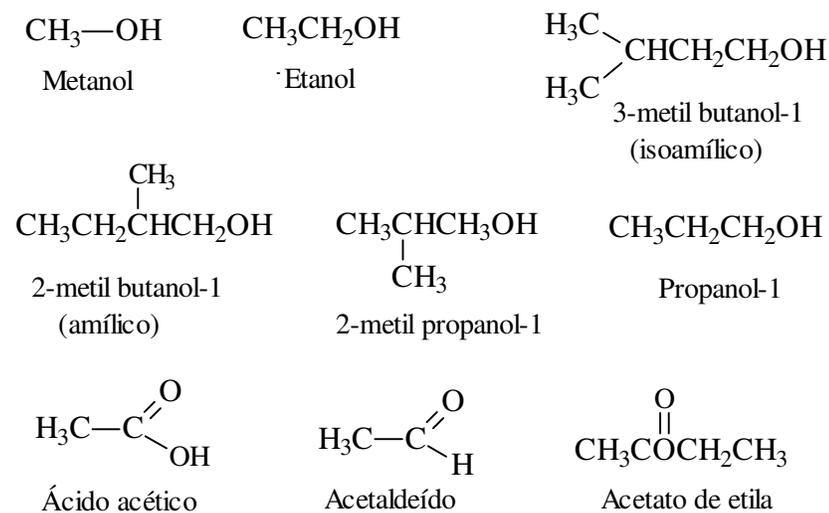


**FIGURA 1.** Esquema simplificado da formação de compostos em processos fermentativo (Dias, 2001).

para outras formas de metabolismo, resultando na formação de diversos compostos como ácido láctico, acético, fórmico e butírico, aldeídos e ésteres.

Estes, além de causarem redução no rendimento alcoólico, provocam alterações nas propriedades sensoriais da aguardente com conseqüente depreciação do produto (Yokoya, 1995).

O bom desempenho do processo fermentativo depende também das condições de pH do meio (Cleto & Mutton, 1997). O aumento excessivo na acidez sempre indica infecção bacteriana indesejável. Os compostos secundários, por serem encontrados em pequenas quantidades, são difíceis de serem determinados, bem como quantificados. A Figura 2 mostra a estrutura química de alguns dos principais constituintes presentes em aguardente.



**FIGURA 2.** Fórmulas estruturais de alguns constituintes presentes na aguardente (Cardoso, 2001).

## 2.5 Destilação

Após a fermentação, o mosto fermentado é levado à destilação em alambiques, cujo destilado apresenta composição química mais rica em compostos voláteis do que a fração líquida remanescente, obtendo-se uma aguardente de 38 a 54% v/v a 20 °C de teor alcoólico.

As condições sob as quais é conduzida a destilação são de primordial importância para características da bebida, pois além de afetarem as quantidades relativas dos congêneres, promovem algumas reações químicas induzidas pelo calor e, dependendo do tipo de reação, os componentes voláteis do vinho podem aumentar ou diminuir e, ainda, originar novos componentes. Algumas reações são bem conhecidas, como a hidrólise, a esterificação, a acetalização, a produção de furfural e as reações com o cobre (Guymon, 1974; Léauté, 1990). Segundo a legislação brasileira em vigor, conforme o primeiro parágrafo do artigo 88 do Decreto nº 2.314: “A destilação deverá ser efetuada de forma que o destilado apresente aroma e sabor provenientes da matéria-prima utilizada, dos derivados do processo fermentativo e dos formados durante a destilação” (Brasil, 1997).

A concentração de células de leveduras no vinho a ser destilado influi na composição química, no aroma e no corpo dos destilados, pois estas enriquecem os destilados principalmente com ésteres e com aminoácidos. Os aminoácidos, produtos de hidrólise protéica, participam da formação de compostos importantes para composição do “flavour” da bebida destilada (Carnacini et al., 1989). Alves et al. (1997) concluíram que a centrifugação de vinhos, destilados na ausência de cobre, pode reduzir odores e sabores indesejáveis na aguardente, conferidos pelos produtos de degradação térmica das estruturas protéicas do fermento.

Os aparelhos de destilação usados na obtenção de bebidas destiladas são na maioria construídos com cobre, metal bem maleável, bom condutor de calor, resistente ao desgaste físico, apresentando grande influência na formação de

sabor e aroma do produto. As reações entre os congêneres e as superfícies de cobre do destilador são especialmente importantes. Estas são capazes de remover ou modificar muitos congêneres desagradáveis presentes, pois acredita-se que o metal atue como catalisador de reações de oxi-redução nas quais compostos sulfurados voláteis transformam-se em compostos insolúveis, enquanto a crosta cúprica formada na superfície da chapa, exposta aos vapores do destilado, catalisa a esterificação dos ácidos orgânicos pelo álcool, bem como a redução e a conseqüente remoção de sulfetos orgânicos e mercaptanas (Yokoya, 1995).

No processo da destilação em alambique, os compostos são separados de acordo com o ponto de ebulição e as suas características próprias, denominadas de frações cabeça, coração e cauda.

A cabeça, correspondendo 8 - 10% do destilado, contém produtos como o metanol, acetaldeído, acetato de etila e grau alcoólico acima de 65 °GL, devendo ser desprezada.

O coração, fração subsequente, correspondendo a 80% do destilado, é recolhida até que o teor alcoólico atinja o valor de 1,0 a 1,5 °GL acima do estabelecido para o engarrafamento.

A cauda, fração final da destilação, correspondendo 8 a 10% da fração total do destilado, deve ser desprezada.

O resíduo remanescente no alambique é chamado de vinhoto ou vinhaça e contém compostos sólidos, minerais, açúcares não fermentados, células de leveduras, bagacilho, ácidos não voláteis e a maior parte dos ácidos voláteis. A precisão com que são efetuados os cortes tem influência na qualidade final da aguardente (Maia, 1994).

Segundo Léauté (1990), na primeira destilação em alambique, os compostos voláteis classificam-se em:

**Tipo 1:** compostos solúveis em álcool, com baixo ponto de ebulição, destilam no início, apresentando-se em altas concentrações na cabeça e no início do coração (acetaldeído (pe 21 °C) e acetato de etila (pe 77 °C));

**Tipo 2:** compostos que apresentam relativamente alto ponto de ebulição e são total ou parcialmente solúveis em etanol. Alguns desses compostos terminam de destilar no meio do coração. Os ácidos graxos de cadeia curta e seus ésteres estão nessa categoria;

**Tipo 3:** compostos que apresentam ponto de ebulição  $\leq 93$  °C, solúveis em álcool e total ou parcialmente solúveis em água, encontram-se na cabeça e no coração do destilado (metanol e álcoois superiores);

**Tipo 4:** compostos que apresentam ponto de ebulição maior que o da água, solúveis ou parcialmente solúveis em água, iniciando a destilação no meio do coração (ácido acético (pe 110 °C), lactato de etila, 2-feniletanol); e

**Tipo 5:** componentes que apresentam alto ponto de ebulição, muito solúveis em água e que são produzidos durante a destilação (furfural pe 167 °C), cuja concentração aumenta do meio do coração para cauda. Já na segunda destilação, o comportamento dos componentes voláteis é levemente diferenciado, devido ao aumento do conteúdo de álcool na fração coração.

Boza (1996), ao estudar o comportamento dos congêneres da aguardente durante a primeira destilação do vinho em alambique, verificou que o álcool 3-metil butanol-1 (isoamílico) (pe 128 °C), solúvel em etanol e pouco solúvel em água, destila em quantidades apreciáveis entre 80 – 60% de etanol em volume, faixa que compreende as frações cabeça e coração. Entretanto, quanto ao comportamento do teor de acidez total (determinado principalmente pela concentração de ácido acético (pe 110 °C)), solúvel em água, verificou-se o aumento a partir da fração coração e maiores teores na fração cauda, devido à maior proporção de água, ao baixo teor alcoólico e ao aumento da temperatura observados ao final da destilação. Assim, a distribuição dos congêneres durante

a destilação é determinada pelas suas respectivas volatilidade e solubilidade no meio.

O efeito da destilação sobre o “flavour” da bebida pode ser prejudicado pela remoção quantitativa das frações cabeça e cauda (Reed & Nogodawithana, 1991). Assim, a concentração de congêneres nas bebidas pode ser influenciada pelo tipo e pela operação do aparelho destilador, conforme mostrado na Tabela 1.

**TABELA 1.** Análise de congêneres em runs da Jamaica obtidos em diferentes tipos de destiladores.

Congêneres (mg/100mL etanol)	Aparelho destilador		
	Alambique	Coluna	Coluna contínua
Ésteres	120,0	49,0	4,1
Aldeídos	16,0	32,1	0,4
Álcoois superiores	290,0	117,0	1,1

Fonte: Reed & Nogodawithana, 1991.

## 2.6 Legislação

O Art. 91 do Decreto 2314 estabelece os valores dos padrões de qualidade da análise de aguardente, descritos na Tabela 2. O teor alcoólico deve ser entre 38 a 54% v/v, à temperatura de 20 °C como padrão; a soma dos componentes voláteis (aldeídos, ácidos, ésteres, furfural e álcoois superiores) não pode ser inferior a 200 mg/100mL de álcool anidro.

É possível encontrar na aguardente a presença de açúcares, principalmente a sacarose; salienta-se, portanto, que a aguardente normal ou natural não tem açúcar; este é adicionado após a destilação, no ato do

engarraamento. A aguardente que contiver açúcar superior a 0,6g/100mL terá sua denominação acrescida da expressão adoçada.

**TABELA 2.** Teores mínimos e máximos permitidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA

Elementos	Unidade	Limite mínimo	Limite máximo
Elementos Químicos			
Cobre	mg/L		5,0
Grau alcoólico real a 20 <sup>o</sup> C	%v/v	38,0	54,0
Acidez volátil em ácido acético	mg/100 mL de álcool anidro		150,0
Ésteres em acetato de etila	mg/100 mL de álcool anidro		200,0
Aldeído em aldeído acético	mg/100 mL de álcool anidro		30,0
Álcoois superiores	mg/100 mL de álcool anidro		300,0
Furfural	mg/100 mL de álcool anidro		5,0
Metanol	mL/100 mL de álcool anidro		0,250
Soma dos componentes secundários	mg/100 mL de álcool anidro	200,0	650
Exame Organoléptico			
-Partículas em suspensão		ausentes	ausentes
-Extrato seco	grama/litro		6,0

Fonte: Brasil, 1997.

Para os aspectos gerais de sua qualidade e de seu controle, exige-se a realização de análises físico-químicas para designação da aguardente de boa qualidade. Essas análises correspondem aos teores de densidade relativa, cobre, extrato seco, grau alcoólico real, acidez volátil em ácido acético, álcoois superiores, aldeídos em aldeído acético, ésteres em acetato de etila e metanol (Brasil, 1997).

## **2.7 Reações e produtos da fermentação e destilação**

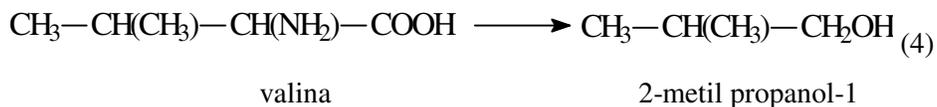
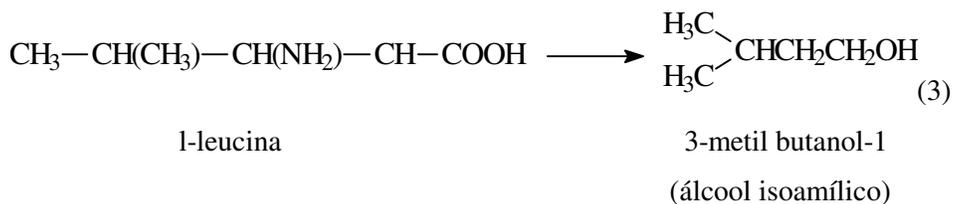
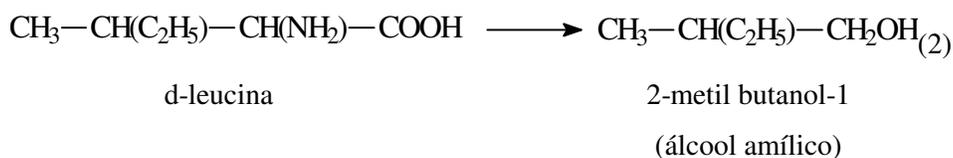
As bebidas destiladas consistem principalmente de etanol e água; entretanto, há a formação de outras substâncias denominadas compostos secundários, os quais vão conferir, nas diferentes aguardentes, suas características peculiares, definidas como o “flavour” da bebida. A natureza e a proporção desses compostos secundários são definidas pela característica da matéria-prima da fermentação, na qual a cepa de levedura exercerá grande influência na destilação e no envelhecimento (Cleto, 1997).

Após o processo da fermentação do caldo da cana-de-açúcar a mistura resultante recebe a denominação de vinho e possui composição complexa apresentando componentes sólidos, líquidos e gasosos. Estes são provenientes do mosto sem modificações e formados pela ação das leveduras e por contaminantes durante a fermentação. Os líquidos majoritários são representados por água e álcool (etanol) (5 a 10%) em volume, dependendo da natureza do mosto. Além destes estão presentes os ácidos (acético, succínico e láctico), álcoois superiores (2-metil butanol-1, 3-metil butanol-1, propanol, 2-propanol, butanol e isobutanol), glicerol, furfural, aldeídos e ésteres (Yokoya, 1995).

O metanol é um álcool particularmente indesejável na aguardente. Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, por longos períodos, pode ocasionar cegueira ou até mesmo a morte (Windholz, 1976). Esta substância presente na aguardente é originária da degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar em quantidade muito pequena. A pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de molécula de metanol. Durante o processo de fermentação do mosto, estes fragmentos são liberados das moléculas de ácido galacturônico por meio de hidrólise (ácida ou enzimática). A formação do metanol é acentuadamente incrementada quando a fermentação é conduzida na presença de sucos ou polpas de frutas ricas em pectina, tais como, tais como

laranja, limão, maçã, abacaxi e outros (Valsechi, 1960; Windholz, 1976; Yokoya, 1995).

Os álcoois com mais de dois átomos de carbono formados durante o processo oxidativo são vulgarmente conhecidos como óleo fúsel ou óleo de cana. Estes são provenientes, em grande parte, de reações de degradação de aminoácidos que ocorrem durante o processo de fermentação (equação 1). Aplicando-se este tipo de reação a certos aminoácidos, pode-se explicar a formação dos principais álcoois superiores da aguardente (equações 2, 3, 4) (Galhiane, 1988).



Esses álcoois superiores, na destilação, passam para o destilado juntamente com ésteres e são os principais responsáveis pelo aroma característico da aguardente. Numa aguardente de boa qualidade, os álcoois superiores e ésteres devem estar presentes numa proporção bem equilibrada,

geralmente mantendo a relação de 1:1 entre esses grupos. O óleo fúsel em teor elevado desvaloriza a aguardente. Os álcoois hexanol, heptanol e octanol são produzidos em quantidades mínimas. A formação de álcoois superiores a partir de aminoácidos é feita por meio das reações de desaminação e descarboxilação. Assim, a d-leucina resulta em 2-metil butanol-1 (álcool amílico); a l-leucina, em 3-metil butanol-1 (álcool isoamílico); e a valina, em álcool 2-metil propanol-1. A formação de álcoois superiores é maior quando a fermentação é mais demorada, resultante da atividade de fermento mais fraco (Yokoya, 1995).

A presença do cobre na bebida provém da constituição do material utilizado para construção de alambiques. Esse metal contribui para a eliminação de determinados odores desagradáveis observados em aguardentes destiladas em alambiques feitos com outros materiais, como o aço inox (Cardoso, 2001).

Os aldeídos, principalmente o acetaldeído, são co-produtos normais da fermentação alcoólica. A formação desse tipo de composto é resultado da ação de leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, desde que o mosto sofra aeração. Os demais aldeídos são obtidos, provavelmente, a partir da oxidação de álcoois superiores provenientes da degradação de aminoácidos gerados pela hidrólise de proteínas. O furfural, um aldeído de presença rara em algumas aguardentes, é resultante da decomposição química de carboidratos. É formado, principalmente, pela pirogênese da matéria orgânica depositada no fundo dos alambiques. A sua formação é evitada pela destilação do vinho limpo, livre de substâncias orgânicas em suspensão. Esse composto pode estar presente no caldo de cana, quando a colheita da cana-de-açúcar for precedida da queima do palhço (Novaes, 1974; Yokoya, 1995). Nas aguardentes envelhecidas, o furfural pode ser oriundo da ação de ácidos sobre pentoses e seus polímeros (hemiceluloses), podendo provir, pelo menos em parte, da madeira dos recipientes utilizados para a conservação da aguardente (Lima, 1964).

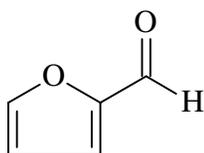
Os açúcares residuais e os compostos sulfurados podem sofrer transformações químicas durante o aquecimento do vinho, no alambique, afetando a qualidade da bebida. A presença de açúcares residuais ou bagacilho no vinho poderá formar compostos indesejáveis, catalisados pelo aumento da temperatura e pelo pH ácido do vinho, desidratando os açúcares e hidrolisando celulose, hemicelulose e pectina, como também outros polissacarídeos do bagacilho, seguido da desidratação dos monômeros de pentoses e hexoses, originando furfural e hidroximetilfurfural (HMF), respectivamente (Maia, 1994).

O furfural é comum em produtos provenientes de vinhos de cereais sacarificados por processo ácido ou mostos ricos em carboidratos ou muito turvos, quando a destilação é a fogo direto (Lima, 1964).

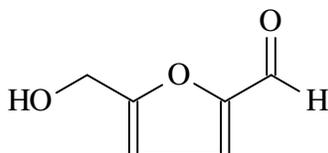
Vários compostos podem estar presentes, ser formados ou adicionados de várias maneiras a um mosto de caldo de cana ou xarope, ou ainda produzidos durante a fermentação, afetando de alguma forma a levedura durante o processo fermentativo. Dentre esses compostos podem ser citados acetaldeído, ácido acético e láctico, ácidos graxos de cadeia curta, etanol, furfural, hidroximetilfurfural, sulfito e tanino, entre outros. (Gutierrez, et al., 1991).

A desidratação e a degradação térmica dos açúcares são reações de grande relevância nos alimentos; são catalisadas por ácidos ou bases e muitas são de  $\beta$ -eliminação. As pentoses, formam furfural (Figura 3) como principal produto de degradação, já as hexoses formam 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Figura 4) e outros compostos como 2-hidroxiacetilfurano (Figura 5) e isomaltol (Figura 6). A fragmentação da cadeia de carbono destes produtos primários de desidratação forma outros compostos, como ácido levulínico, ácido fórmico, acetol, acetoína e diacetilo e os ácidos láctico pirúvico e acético. Alguns desses produtos de degradação possuem odor intenso e podem conferir aromas tanto desejáveis como indesejáveis. As altas temperaturas promovem tais reações; o furfural e 5-hidroximetilfurfural já foram encontrados em sucos de frutas

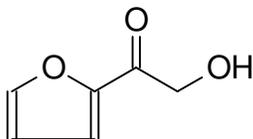
processadas termicamente. A possível toxicidade desses compostos tem sido estudada em ratos. Dados de Fennema (1993) mostram que o furfural é muito mais tóxico que o HMF.



**FIGURA 3.** Estrutura do furfural.

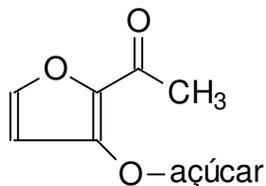


**FIGURA 4.** Estrutura do hidroximetil furfural (HMF).



**FIGURA 5.** Estrutura do 2-hidroxiacetilfurano.

Os ésteres podem ser oriundos da reação de esterificação entre um ácido e um álcool. Essa reação pode ser catalisada por enzimas esterases ou efetuada quimicamente sem a interferência de enzimas (Yokoya, 1995).



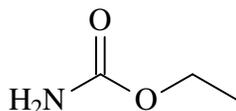
**FIGURA 6.** Estrutura do isomaltol.

O acetato de etila, principal éster encontrado na aguardente, é obtido pela reação entre etanol e ácido acético, provenientes do processo de fermentação (Pigott, 1989; Rose & Harrison, 1970;). Este, quando presente em pequenas porções, é responsável pela incorporação de um aroma agradável de frutas na aguardente. Por outro lado, em grandes quantidades, confere à bebida um sabor enjoativo e indesejado (Windholz, 1976).

Na presença de oxigênio e utilizando-se o levedo *Saccharomyces cerevisiae*, o açúcar pode ser convertido em ácido acético. Na ausência do mesmo, essa levedura produz apenas pequenas quantidades de ácido acético. Quantidades elevadas desse ácido são freqüentemente associadas a práticas de estocagem da cana e contaminações do mosto com bactéria acética, decorrente de um tempo excessivo de descanso entre o processo de fermentação e a destilação (Cardoso, 2001; Faria, 1989).

O carbamato de etila (CE) ou uretana (Figura 7) é encontrado naturalmente em baixas concentrações (traços) em diferentes bebidas alcoólicas e em alguns alimentos fermentados. Em vinhos, derivados de vinhos, saquê, cerveja, licores, bebidas destiladas como aguardentes de frutas, aguardentes de cana, whisky, são encontradas quantidades que vão de 5 até 1.000 $\mu$ g/L (ppb) e

ocasionalmente excedem  $1.000\mu\text{g/L}$  em alguns tipos de bebidas destiladas. Também pode estar presente em alimentos fermentados como molhos de soja, pães, iogurtes, azeitonas, em níveis que podem ser detectados até algumas dezenas de  $\mu\text{g/L}$  (Vahl, 1993). Estudos de Nagato et al (2000), realizados em diferentes estados brasileiros, mostraram que nas aguardentes de cana-de-açúcar brasileiras foram encontradas quantidades muito elevadas de carbamato de etila, as quais variaram de  $100\mu\text{g/L}$  a  $1.000\mu\text{g/L}$ . Estes teores estão muito acima do limite estabelecido na legislação internacional.



**FIGURA 7.** Estrutura do carbamato de etila.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem estar presentes na aguardente, principalmente quando esta for produzida da cana-de-açúcar, cuja palha foi queimada antes do corte.

A colheita da cana-de-açúcar no Brasil geralmente é feita após a queima dos canaviais. Este procedimento resulta na contaminação ambiental devido à produção, entre outros compostos, de HPAs, que se concentram na cana-de-açúcar e, conseqüentemente, podem estar presentes no açúcar obtido do seu processamento (Serra et al., 1995).

## **2.8 Envelhecimento**

O envelhecimento da aguardente é feito em barril de madeira, cujas características naturais proporcionarão a incorporação de substâncias desta à bebida.

A composição química das madeiras consiste em celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores. Os constituintes menores incluem vários compostos orgânicos e inorgânicos, cuja presença é atribuída especialmente por fatores genéticos e ecológicos, sendo estes constituintes responsáveis pelas características da madeira como cor, odor, sabor e resistência ao apodrecimento (D'Almeida, 1988).

De acordo com a legislação brasileira, a bebida é caracterizada como: nova, bebida mantida em repouso, mesmo que em tonel de madeira, por período inferior a doze meses; amaciada, bebida resultante da mistura, de no máximo de 50% de aguardente nova com envelhecida; envelhecida, bebida mantida em descanso, em tonel de madeira, pelo prazo de treze a quarenta e oito meses; e reserva especial, bebida mantida em descanso, em tonel de madeira, por mais de quarenta e oito meses (Brasil, 1997).

Como abordado, a formação de congêneres desagradáveis na produção de aguardente não está diretamente ligada à queima prévia da cana-de-açúcar; boa parte das aguardentes provém de cana não queimada, dentre elas as de alambiques, portanto quase livres de furfural. A condução, inadequada da temperatura de destilação e a presença de compostos não voláteis no vinho podem influir negativamente na qualidade do produto, pois estes influenciam na síntese de furfural. Por outro lado enfatizamos a escassez de trabalhos relacionados à formação de furfural em aguardentes.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 24 amostras de aguardentes de cana, todas obtidas no estado do Mato Grosso. Destas, seis foram de produção industrial, cana-de-açúcar da variedade SP 80-1816, cana-soca, queimada antes da colheita, sem lavagem prévia antes da trituração em moendas de quatro ternos com embebição, separador dos bagacilhos antes de ir para as dornas de fermentação e decantação construídas em chapa metálica de ferro; fermento industrial e destilação em coluna contínua construída em aço inox e parte das tubulações por onde passam os voláteis em cobre; doze produzidas da mesma cana-de-açúcar (cana-soca), variedade 79-1011 (seis de cana queimada e seis sem queima) não sofrendo lavagem prévia antes da moagem em moenda de um terno, caldo filtrado em pano de algodão e utilizado o fermento selecionado *Saccharomices cerevisiae*, cepa CA 116 para a fermentação em dornas de aço inox e destilação em alambique simples de aço inox com alonga e serpentina em cobre com aquecimento a fogo direto; e as seis restantes, de outro produtor de aguardente artesanal de cana sem queima, fermento preparado por meio da flora natural do mosto, denominado “fermento caipira”, em dornas de policloreto de vinila (PVC), destilação em alambique simples de cobre, aquecimento a fogo direto. Todas as aguardentes em estudo foram produzidas na safra de 2004. Estas foram levadas ao laboratório para a procedência das análises.

Após a destilação em triplicata, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro hermeticamente fechados e mantidas em refrigeração (-15 °C).

#### 3.1 Análises físico-químicas

Para a avaliação da qualidade das aguardentes foram efetuadas as análises físico-químicas de acordo com os Métodos Oficiais de Análises para

Destilados Alcoólicos, Destilados Retificados e Alcoólicos por Mistura, Decreto 2314 de 04/09/1997, artigo 91 (Brasil, 1997) e cromatográficas das amostras no Laboratório de Análises Físico-químicas de Aguardente (LAFQA)/DQI – Universidade Federal de Lavras (Lavras-MG), descritas a seguir:

**Exame organoléptico:** foi realizado observando-se os parâmetros partículas em suspensão (resíduos sólidos de qualquer espécie), coloração e limpidez, por meio de um transluminador de luz branca.

**Análise do extrato seco:** foi efetuada por meio de métodos gravimétricos. Uma alíquota de 25 mL foi evaporada lentamente em banho-maria a 95° C durante 3 horas consecutivas; após, levou-se o material à estufa a 100° C por 30 minutos, resfriando-o em dessecador e pesando o resíduo sólido em balança analítica. Os resultados dessas análises estão expressos em gramas de extrato seco por litro de amostra.

**Teor alcoólico:** foi determinado utilizando 250 mL da amostra, destilando cerca de  $\frac{3}{4}$  do volume inicial e completando-se para 250 mL com água destilada. O teor alcoólico foi obtido a partir de medidas a 20 °C, com auxílio de um alcoômetro, e os resultados foram expressos em % v/v de etanol.

**Acidez volátil:** foi determinada por meio da extração dos ácidos voláteis, utilizando-se técnicas de arraste por vapor de água. O extrato obtido foi titulado por meio de métodos de titulação ordinários. Os resultados destas análises foram expressos em gramas de ácido acético para 100 mL de amostra ou para 100 mL de álcool anidro.

**Cobre:** a quantificação do cobre presente nas aguardentes foi realizada por meio de absorção atômica em espectrofotômetro de absorção atômica Varian AA – 175, com gás combustível acetileno e ar como suporte, lâmpada de cátodo oco, fenda 0,2, comprimento de onda 324,8 nm, voltagem 460 V e amperagem 3. As quantidades de cobre foram determinadas por meio de comparação das leituras observadas nas amostras de aguardente, com valores das leituras referentes a uma curva de calibração previamente construída. A quantidade de cobre foi expressa em miligrama de cobre por litro de amostra.

**Aldeídos:** os aldeídos foram dosados através de métodos iodimétricos, titulando-se o SO<sub>2</sub> produzido durante a seqüência de reações utilizadas neste processo (Anexo A, Figura 1A). A quantidade de aldeídos presente nas amostras foi expressa em gramas de aldeído acético para 100 mL de amostra ou para 100 mL de álcool anidro.

**Ésteres:** os ésteres foram determinados por meio da titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por trans-esterificação dos ésteres presentes nas amostras de aguardente (Anexo A, Figura 2A). A quantidade total destes ésteres foi expressa em gramas de acetato de etila para 100mL de amostra ou para 100 mL de álcool anidro.

**Álcoois superiores:** a quantidade total de álcoois superiores foi determinada por meio de medidas espectrofotométricas efetuadas na região visível do espectro (540 nm). Esta quantificação foi realizada comparando-se os valores de absorbância referentes às amostras com uma curva de calibração previamente construída, utilizando-se uma mistura de álcoois superiores solubilizada em solvente água/etanol, cujas reações estão mostradas no

Anexo A, Figura 3A. A quantidade total de álcoois superiores foi expressa em miligrama para 100 mL de álcool anidro.

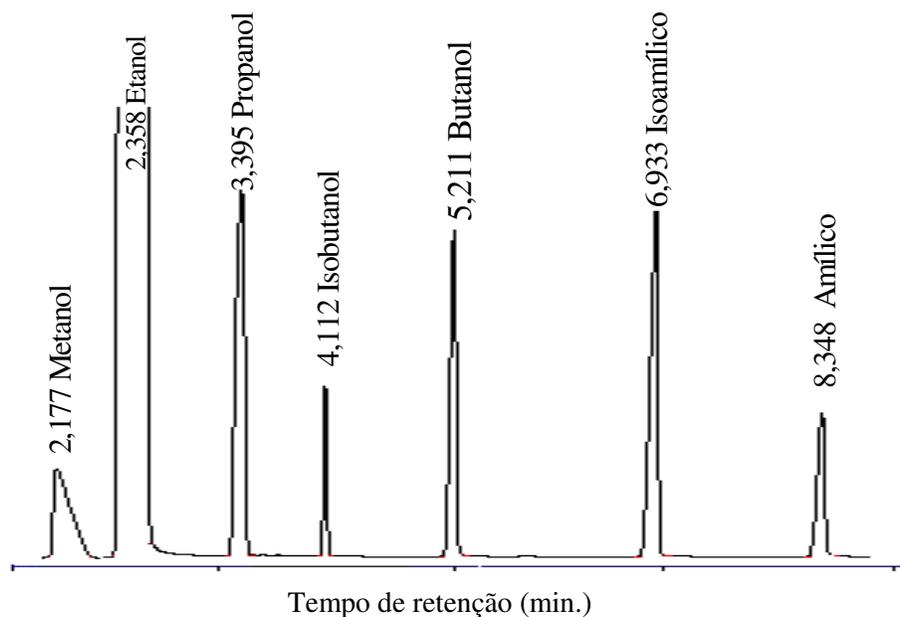
**Furfural:** a quantificação de furfural foi realizada por meio das leituras espectrofotométricas na região visível do espectro (520 nm), utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu – UV – 160 1PC. As quantidades de furfural foram determinadas por comparação das absorvâncias observadas nas amostras de cachaça com valores de absorvâncias obtidas de uma curva de calibração construída com soluções padrão etanol/furfural, contendo quantidades conhecidas de furfural. A dosagem do furfural foi feita com o destilado corrigido a 50 °GL. As quantidades de furfural foram expressas em miligrama de furfural para 100 mL de álcool anidro.

**Metanol:** o metanol foi quantificado por meio de medidas espectrofotométricas, realizadas na região visível (575nm) e comparadas com valores de absorvâncias estabelecidos por meio de uma curva de calibração construída com soluções padrão etanol/metanol, contendo quantidades conhecidas de metanol, cujas reações estão mostradas no Anexo A, Figura 4A. A quantidade de metanol foi expressa em mL de metanol para 100 mL de álcool anidro.

### 3.2 Análises Cromatográficas

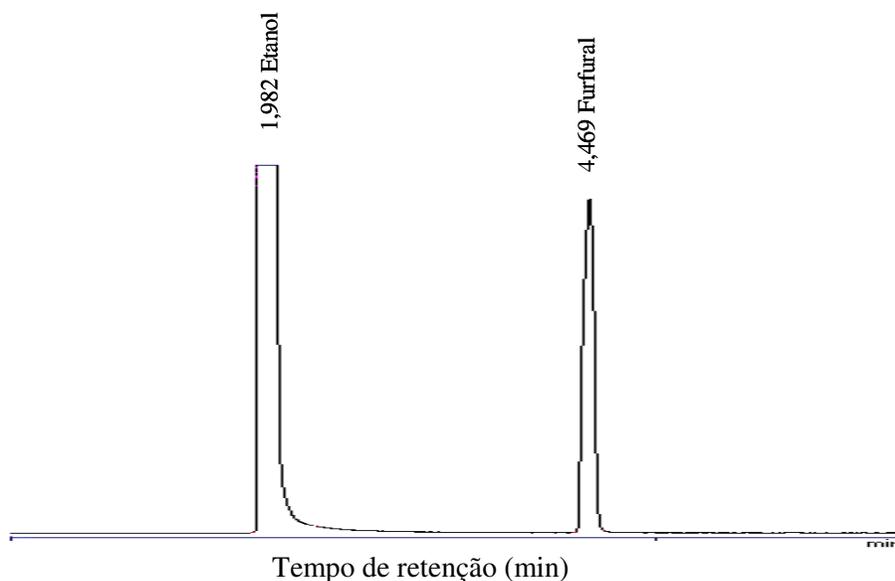
O metanol e os álcoois superiores propanol-1, isobutanol, butanol-1, 3-metil butanol-1 (isoamílico) e 2-metil butanol-1 (amílico) foram identificados e quantificados por cromatografia em um cromatógrafo a gás Shimadzu CG – 17A, com injeção manual, detector de ionização de chama (FID), coluna DB-WAX e fase estacionária polietileno glicol (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura foi de 150<sup>0</sup> C para o injetor e o detector. O programa de temperatura

utilizado foi de 60 °C (2,5 min), aumentando 2 °C min<sup>-1</sup> até 80 °C, (2,0 min). O volume de amostra injetado foi de 1,0 µL; a taxa de “split” foi de 1:30; os gás utilizado para o arraste foi o nitrogênio, e para formação de chama, o hidrogênio e o ar sintético, todos com pressão de 3 kgf. cm<sup>-2</sup>; o fluxo coluna foi de 1,38359 mL min<sup>-1</sup>; a pressão, de 14,9 psi e a velocidade linear, de 32,7302 cm s<sup>-1</sup>. As áreas de picos das amostras foram comparadas a áreas de reagentes PA da marca Merck para o metanol, propanol-1, butanol, 3-metil butanol-1 (isoamílico) e 2-metil butanol-1 (amílico), e Supelco para o isobutanol. Uma solução com concentrações conhecidas de todos os padrões foi preparada e utilizada para quantificação. A Figura 8 mostra o cromatograma dos padrões estabelecidos nesta solução.



**FIGURA 8.** Cromatograma dos padrões empregados para obtenção da identificação dos álcoois superiores e do metanol em aguardente.

O furfural também foi identificado e quantificado por cromatografia em um cromatógrafo a gás Shimadzu CG – 17A, com injeção manual, detector de ionização de chama (FID), coluna DB-WAX e fase estacionária polietileno glicol (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). A temperatura foi de 190<sup>0</sup> C para o injetor e o detector. O programa de temperatura utilizado foi de 120 <sup>0</sup>C (2,0 min), aumentando 3 <sup>0</sup>C min<sup>-1</sup> até 150 <sup>0</sup>C, (2,0 min). O volume de amostra injetado foi de 1,0  $\mu$ L; a taxa de “split” foi de 1:30; os gases utilizados foram, para arraste, o nitrogênio, e para formação de chama, o hidrogênio e o ar sintético; todos com pressão de 3 kgf. cm<sup>-2</sup>; o fluxo na coluna foi de 0,996094 mL min<sup>-1</sup>; pressão, de 14,5 psi; e velocidade linear, de 28,1076 cm s<sup>-1</sup>.As áreas de picos das amostras foram comparadas à área do reagente furfural da marca Vetec bidestilado, cujo cromatograma está mostrado na Figura 9.



**FIGURA 9.** Cromatograma do padrão empregado para identificação do furfural.

Foram obtidas curvas padrão com concentrações definidas para quantificação do metanol, dos álcoois superiores e do furfural.

### **3.2 Delineamento experimental e análise estatística**

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos e seis repetições. Os tratamentos foram constituídos por aguardente industrial de cana queimada (CQI), aguardente artesanal de cana não queimada (CCA), aguardente artesanal de cana queimada (CQA) e aguardente artesanal de cana não queimada (CCAR) obtida de outro produtor. As análises estatísticas foram realizadas de acordo com o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2000), aplicando-se o teste de média Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade às médias das análises realizadas em triplicata.

O modelo estatístico utilizado está apresentado a seguir:

$$Y_{ij..} = \mu + q_i + e_{ij} \quad \text{em que:}$$

$Y_{ij}$  = observação da queima  $i$ , na repetição  $j$ ;

$\mu...$  = média geral do experimento;

$q_i$  = efeito da queima  $i$ , com  $i = 1, 2, 3$  e  $4$ ;

$e_{ij}$  = erro experimental associado à observação  $Y_{ij}$ , que por hipótese tem distribuição normal com média zero e variância  $\sigma^2$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resumos das análises de variância para as características estudadas estão apresentados no Anexo B, Tabelas 1B a 11B.

### 4.1 Furfural

Os valores médios da concentração de furfural das aguardentes estudadas estão apresentados na Tabela 3.

**TABELA 3** Valores médios obtidos para concentração de furfural em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CQI	CCA	CQA	CCAR
Furfural	2,32c	0,63a	1,53b	8,80d

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott ( $P < 0,05$ )

Os resultados da análise de variância mostraram que a queima do palhiço da cana influenciou significativamente ( $P < 0,01$ ) na concentração do furfural quando utilizado o mesmo processo de produção da aguardente. A aguardente artesanal obtida de cana queimada (CQA) mostrou teor médio de furfural mais elevado (1,53 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol) do que as de cana não queimada (CCA) (0,63 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol), embora ambas estejam dentro do limite máximo de 5,0 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol (Figura 1C) fixado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 1997). Na queima do palhiço da cana-de-açúcar, a exsudação do açúcar torna-se um excelente aderente ao colmo de resíduos da

combustão, de partículas sólidas de solo, minerais e outros. Ao ser processada a cana, esses resíduos são transferidos para o caldo e, em suspensão, vão para as dornas e posteriormente para o alambique (Figura 10), cuja matéria orgânica é transformada em furfural, chegando ao produto final. Infere-se, portanto, que a queima do palhço da cana-de-açúcar propicia um aumento na formação de furfural.



**FIGURA 10.** (a) cana-de-açúcar não queimada e queimada; (b) vinho de caldo de cana queimada e não queimada de amostras produzidas.

As testemunhas apresentaram teores significativamente maiores de furfural. A aguardente de cana queimada industrial (CQI) apresentou concentração de furfural de  $2,32 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol e a aguardente de cana não queimada de produtor artesanal (CCAR),  $8,80 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol. Esta última foi a que apresentou maior teor em furfural, acima do limite permitido (Brasil, 1997), apesar de ser de cana não queimada. Estes valores podem estar relacionados à presença de açúcares residuais, polissacarídeos oriundos de bagacilhos, fermentação fraca e calor excessivo nas caldeiras de destilação.

Vários autores enfocam a queima do palhço da cana-de-açúcar e a presença de açúcares residuais como fatores que podem levar à formação de furfural. Resultados obtidos por Novaes (1974) e Yokoya (1995) mostram que este composto pode estar presente em maior concentração no caldo de cana quando a colheita da cana-de-açúcar for precedida da queima do palhço.

Os açúcares residuais e os compostos sulfurados podem sofrer transformações químicas durante o aquecimento do vinho no alambique, afetando a qualidade da bebida. A presença de açúcares residuais ou bagacilho no vinho poderá formar compostos indesejáveis, catalisados pelo aumento da temperatura e pelo pH ácido do vinho, desidratando os açúcares e hidrolisando celulose, hemicelulose e pectina, como também outros polissacarídeos do bagacilho, seguido da desidratação dos monômeros de hexoses e pentoses, originando furfural e hidroximetilfurfural (HMF), respectivamente (Maia, 1994).

Pesquisas de Lima (1964) relatam que o furfural é mais comum em produtos provenientes de vinhos de cereais sacarificados por processo ácido ou mostos ricos em carboidratos ou muito turvos, quando a destilação é a fogo direto. O superaquecimento desta destilação promove a chamada pirogenação da matéria orgânica depositada no fundo das caldeiras do destilador (alambique). Para evitar o aumento de furfural na aguardente, recomenda-se destilar o vinho o mais limpo possível, livre de substâncias orgânicas em suspensão. Em aguardentes armazenadas, o furfural pode originar da ação dos ácidos sobre pentoses ou seus polímeros, que são assim hidrolisados, podendo provir, pelo menos em parte, da madeira dos recipientes utilizados para a conservação da aguardente.

#### **4.2 Álcoois superiores**

Os valores médios obtidos para a concentração dos álcoois superiores estão apresentados na Tabela 4.

**TABELA 4** Valores médios obtidos para concentração de álcoois superiores em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Álcoois superiores	163,92a	245,20b	294,68b	319,67b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

Comparando as aguardentes de cana artesanal obtida de cana queimada (CQA) ou não (CCA), de um mesmo processo de produção, verifica-se que não ocorreram diferenças significativas quanto à concentração de álcoois superiores. A testemunha cana queimada industrial também apresentou valores semelhantes às anteriores, sendo que somente a outra testemunha, aguardente de cana artesanal não queimada (CCAR), apresentou valores significativamente menores, ocorrência que pode estar relacionada com as condições de fermentação em que a aguardente foi produzida. Somente a aguardente artesanal obtida de cana queimada apresentou um teor (316,67 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol) acima do limite (300,0 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol), de acordo com a Figura 2C.

Na destilação, os álcoois superiores passam para o destilado juntamente com ésteres e são os principais responsáveis pelo aroma característico da aguardente. Numa aguardente de boa qualidade, os álcoois superiores e ésteres devem estar presentes numa proporção bem equilibrada, geralmente mantendo a relação de 1:1 entre esses grupos. O óleo fúsel em teor elevado desvaloriza a aguardente. Os álcoois hexanol, heptanol e octanol são produzidos em quantidades mínimas.

A formação de álcoois superiores a partir de aminoácidos é feita por meio das reações de desaminação e descarboxilação. Assim, a leucina resulta em 2-metil butanol-1 (álcool amílico); a isoleucina, em 3-metil butanol-1 (álcool

isoamílico); e a valina, em isobutanol. A formação de álcoois superiores é maior quando a fermentação é mais demorada, resultante da atividade de fermento mais fraco (Yokoya, 1995).

A produção de álcoois superiores parece ser uma característica das leveduras em geral, e as quantidades produzidas variam com as condições de fermentação e também do gênero, espécie e, provavelmente, com a cepa utilizada (Giudici et al., 1990). Estes autores verificaram a capacidade de produção de álcoois superiores de 100 cepas de *Saccharomyces cerevisiae* e constataram que a produção de álcool superior é uma característica individual da cepa. Posteriormente, Oliveira (2001) constatou que as proporções dos álcoois superiores variam em função da cepa da levedura.

Nas aguardentes em estudo, os álcoois superiores, identificados e quantificados por meio da cromatografia gasosa, foram o propanol-1, o isobutanol e o 3-metil butanol-1. A concentração média encontrada desses compostos está apresentada na Tabela 5 e na Figura 3C.

As aguardentes analisadas de um mesmo processo de produção (CCA e CQA), assim como a aguardente industrial obtida de cana queimada (CQI), não apresentaram proporcionalmente diferenças nas quantidades desses álcoois, porém a aguardente de cana não queimada de produtor artesanal (CCAR) apresentou considerável diferença.

Os valores médios para cada álcool superior não foram influenciados pela queima do palhiço da cana-de-açúcar ( $P > 0,05$ ), comparando-se as aguardentes artesanais de um mesmo processo de produção, com valores de 5,87 e 6,35 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol para o álcool propanol-1; 18,17 e 16,60 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol para o álcool isobutanol; 14,80 e 15,75 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol para o álcool 3-metil butanol-1, para as aguardentes artesanais de cana não queimada (CCA) e de cana queimada (CQA), respectivamente.

Analisando os dados, observa-se que houve diferença entre os álcoois superiores propanol-1, isobutanol e 3- metil butanol-1 da aguardente de cana não queimada de produtor artesanal (CCAR) e o das demais aguardentes estudadas. Ocorreu um maior teor em propanol e um teor baixo de isobutanol e 3 metil butanol-1 para essa aguardente. Esta relação de proporcionalidade dos álcoois superiores provavelmente está relacionada ao tipo de levedura e à condução do processo fermentativo.

**TABELA 5** Valores médios da concentração dos álcoois superiores propanol-1, isobutanol e 3-metil butanol-1 em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Propanol-1	15,31b	7,07a	5,87a	6,35a
Isobutanol	9,15a	19,62b	18,17b	16,60b
3-metil butanol-1	7,15a	14,20b	14,80b	15,75b

Médias seguidas por letras distintas nas linhas e colunas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

Almeida & Barreto (1971), utilizando 60 amostras de aguardente de cana-de-açúcar de diferentes marcas, provenientes de várias regiões do Brasil, determinaram qualitativa e quantitativamente, por meio de cromatografia gasosa, os álcoois superiores. Os autores verificaram que as aguardentes consideradas de boa qualidade apresentavam os álcoois propanol, isobutanol e 3 metil butanol-1, com valores variando de 7,00, 6,40 e 19,60 a um máximo de 65,20, 36,60 e 98,50 mg.100mL<sup>-1</sup> de amostra, respectivamente. Observou-se que as aguardentes de qualidade inferior apresentaram teor elevado de propanol-1.

Souza & Llistó (1978) descreveram que grandes quantidades de óleo fúsel diminuem o valor comercial e a qualidade das aguardentes e que os teores dos álcoois superiores normalmente devem acompanhar proporcionalmente os teores de ésteres em uma aguardente de boa qualidade.

Segundo Oliveira & Oliveira (2000), a clandestinidade na produção de aguardente em todo o território nacional é elevada. Estima-se que 90% das aguardentes produzidas no Brasil não tenham registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o que dificulta a sua fiscalização. Mesmo entre grupos de produtores que são conscientes da necessidade de se fazer análises físico-químicas de suas aguardentes encontra-se ainda uma alta porcentagem de aguardentes fora dos padrões de qualidade determinados pelo MAPA (Brasil, 1997). Assim, há a necessidade de divulgação, através de cursos de capacitação profissional, ou mesmo por meio de informes em meios de comunicação de massa, para a conscientização e a orientação de produtores e iniciantes sobre os procedimentos básicos para se obter uma aguardente de qualidade.

### **4.3 Ésteres**

Os valores médios para os ésteres encontrados nas aguardentes estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 6C.

Os valores médios para a concentração de ésteres das aguardentes artesanais de cana queimada e não queimada (CQA e CCA), obtidas pelo mesmo processo (fermentação, alambique, operacionalização), não apresentaram diferenças significativas quanto ao efeito da queima sobre a formação destes compostos. Os valores obtidos estão abaixo do limite ( $200 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol) estabelecido pelo MAPA (Brasil, 1997). A aguardente industrial de cana queimada (CQI) e a aguardente de cana não queimada de produtor artesanal

**TABELA 6** Valores médios da concentração de ésteres em aguardentes de cana com e sem queima prévia

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CQA	CCA	CQI	CCAR
Ésteres	27,57a	29,59a	67,22b	70,42b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

(CCAR) apresentaram valores estatisticamente iguais, mas superiores às duas aguardentes anteriores, também com valores abaixo do limite máximo permitido (Brasil, 1997). Vários autores relatam que o tipo e a operação do destilador são fundamentais para a retirada ou não destes compostos.

Dados de Reed & Nagodawithana (1991) indicam que o efeito da destilação sobre o “flavour” da bebida pode ser modificado pela remoção quantitativa das frações cauda e cabeça. Assim, a concentração de congêneres nas bebidas pode ser influenciada pelo tipo e pela operação do aparelho destilador.

Compostos mais voláteis que o etanol, representados por seus ésteres e muitos aldeídos, são mais freqüentes na fração cabeça. Na destilação contínua, o local da sua maior concentração depende das condições de operação da coluna, destacando-se o perfil de concentração de álcool e o tamanho da coluna (Yokoya, 1995).

Os ésteres podem ser oriundos da reação de esterificação entre um ácido e um álcool. Essa reação pode ser catalisada por enzimas, esterases, ou pode ser efetuada quimicamente sem a interferência de enzimas (Yokoya, 1995).

O acetato de etila, principal éster encontrado na aguardente, é obtido pela reação entre etanol e ácido acético, provenientes do processo de fermentação (Pigott, 1989; Rose & Harrison, 1970). Este é responsável, quando

presente em pequenas porções, pela incorporação de um aroma agradável de frutas na aguardente. Por outro lado, em grandes quantidades, confere à aguardente um sabor enjoativo e indesejado (Windholz, 1976).

#### 4.4 Aldeídos

Os aldeídos são compostos voláteis, de odor penetrante, afetando o aroma das bebidas alcoólicas, são co-produtos que antecedem a formação dos álcoois.

Os valores médios obtidos para a concentração de aldeídos encontrados nas aguardentes estão apresentados na Tabela 7 e na Figura 5C.

Os aldeídos, principalmente o acetaldeído, são co-produtos normais da fermentação alcoólica. A formação desse tipo de composto é resultado da ação de leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, desde que o mosto sofra aeração. Os demais aldeídos são obtidos, provavelmente, a partir da oxidação de álcoois superiores provenientes da degradação de aminoácidos gerados pela hidrólise de proteínas (Novaes, 1974; Yokoya, 1995). Os aldeídos podem provocar intoxicações e causar sérios problemas no sistema nervoso central, sendo um dos principais responsáveis pela ressaca do dia seguinte (Cardoso, 2001).

**TABELA 7** Valores médios da concentração de aldeídos em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Aldeídos	8,34a	16,97a	100,23b	116,20b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

Os valores das concentrações de aldeídos obtidos para as aguardentes de cana queimada e não queimadas foram estatisticamente iguais, porém com média 15,97 pontos a mais para a aguardente de cana queimada. Infere-se que este fator pode estar associado à queima do palhiço da cana-de-açúcar na formação de aldeídos furânicos, mas deve ser ressaltado que estes valores estão bem acima do limite ( $30,0 \text{ mg} \cdot 100\text{mL}^{-1}$  etanol) estabelecido pelo MAPA (Brasil, 1997), pois na produção destas aguardentes a fração cabeça não foi retirada totalmente.

Grande parte da fração aldeídica presente no mosto é separada durante a destilação na fração cabeça. As aguardentes ricas em aldeídos são provenientes de alambiques que não separam os produtos da cabeça (Cardoso, 2001).

Não houve diferenças nas concentrações de aldeídos nas aguardentes testemunhas (CCAR e CQI), mas elas apresentaram valores significativamente menores que as aguardentes obtidas de um mesmo processo (CCA e CQA) e abaixo do limite máximo estabelecido por Brasil (1997).

#### **4.5 Cobre**

O cobre na aguardente provém do material dos destiladores fabricados com este metal, quando parte do destilador é confeccionada em aço inox e parte em cobre, como a serpentina, ou do tipo coluna em aço inox contendo revestimento em cobre ou telas, tipo filtro de fios de cobre.

Os valores médios obtidos nas aguardentes estudadas, para a concentração de cobre, estão apresentados na Tabela 8 e na Figura 4C.

A aguardente de cana testemunha não queimada de produtor artesanal (CCAR) apresentou valor médio de  $1,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  acima do limite máximo estabelecido pelas normas oficiais (Brasil, 1997). Isto provavelmente se deve à não remoção adequada do azinhavre (carbonato básico de cobre) por meio da lavagem correta do aparelho destilador.

**TABELA 8** Valores médios da concentração de cobre em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Elemento químico (mg.L <sup>-1</sup> )	Aguardentes			
	CQI	CQA	CCA	CCAR
Cobre	1,98a	2,57a	2,69a	6,15b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

Os valores de cobre para as aguardentes artesanais de cana queimada (CQA) e não queimada (CCA), obtidos de um mesmo processo, não foram influenciados pela queima do palhiço da cana-de-açúcar (P>0,05), sendo estatisticamente iguais.

Vários pesquisadores atribuem ao cobre o papel de catalisador de reações que eliminam odores indesejáveis na aguardente durante o processo de destilação. A maioria dos aparelhos de destiladores são construídos em cobre, um metal bem maleável, bom condutor de calor, resistente ao desgaste físico, tendo como função essencial a formação de sabor e aroma do produto. As reações entre os congêneres e as superfícies de cobre do destilador são especialmente importantes. Estas são capazes de remover ou modificar muitos congêneres desagradáveis presentes, pois acredita-se que o metal atue como catalisador de reações de oxi-redução nas quais compostos sulfurados voláteis transformam-se em compostos insolúveis, enquanto a crosta cúprica formada na superfície da chapa exposta aos vapores do destilado catalisa a esterificação dos ácidos orgânicos pelo álcool, bem como ocorre a redução e a conseqüente remoção de sulfetos orgânicos e mercaptanas (Yokoya, 1995).

Quando a aguardente é fermentada e destilada em recipientes que não possuem cobre em sua constituição, como, por exemplo, vidro ou inox, o

produto final contém compostos sulfurados, sendo a bebida resultante de baixa qualidade organoléptica (Lima Neto et al., 1994).

De acordo com Lima (2005), algumas resinas possibilitam a retirada do excesso de cobre em aguardente. Segundo este, autor a resina de troca iônica mostrou-se melhor para o tratamento de aguardente com excesso de cobre por ser mais específica na troca de íons como o cobre e não adsorver tanto os compostos orgânicos essenciais à aguardente. Observou-se, no entanto, que a mesma altera a proporção dos álcoois superiores, aumentando sua adsorção à medida que é utilizada.

#### **4.6 Acidez volátil**

A alta acidez presente em aguardentes pode ser atribuída à contaminação da cana ou do próprio mosto fermentado. Isto ocorre pela presença de bactérias acéticas e outras, seja na estocagem da cana ou no próprio caldo de cana, fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando a acidez e diminuindo o rendimento da produção de etanol (Cardoso, 2001).

Pesquisas de Maia (1994) mostraram que a aeração do mosto durante a fermentação pode acarretar conversão de até 30% do açúcar em ácido acético, mesmo que não haja contaminação por bactérias acéticas.

Os valores médios obtidos nas aguardentes estudadas para a acidez volátil estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 7C.

Analisando os dados descritos, observa-se que a queima do palhiço da cana-de-açúcar não influenciou na formação da acidez volátil ( $P > 0,05$ ). Para a aguardente artesanal de cana queimada (CQA), o valor encontrado foi de 16,03 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol, e para a aguardente artesanal de cana não queimada (CCA), o valor foi de 17,26 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol, todos abaixo do limite máximo (150 mg.100mL<sup>-1</sup> etanol) estabelecido (Brasil, 1997). As testemunhas (CQI e CCAR)

apresentaram valores significativamente maiores, mas também abaixo do limite máximo.

**TABELA 9** Valores médios da concentração da acidez volátil em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CQA	CCA	CQI	CCAR
Acidez volátil	16,03a	17,26a	27,15b	100,96c

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott ( $P < 0,05$ )

Segundo Faria (1989), além do ácido acético podemos observar a formação de vários outros ácidos carboxílicos mais pesados, formados pela oxidação dos componentes secundários da cabeça (álcoois e aldeídos superiores), tais como ácido cítrico, pirúvico, málico, maléico, oxalacético e outros, associados à degradação de açúcar. A grande maioria desses ácidos fica, geralmente, retida no vinhoto durante a etapa de destilação.

#### **4.7 Metanol**

Os valores médios obtidos nas aguardentes estudadas para metanol estão apresentados na Tabela 10 (análise físico-química), na Tabela 10(a) (análise cromatográfica) e na Figura 8C.

Na formação de metanol, a queima do palhiço da cana-de-açúcar não influenciou ( $P > 0,05$ ). De acordo com os resultados da análise de variância, não houve diferenças entre as aguardentes artesanais com (CQA) ou sem queima (CCA), oriundas de um mesmo processo. As testemunhas (CCAR e CQI) foram estatisticamente iguais e superiores aos tratamentos (CQA) e (CCA). Entretanto,

todas elas apresentaram valores bem abaixo do limite máximo estabelecido pelo MAPA (Brasil, 1997).

**TABELA 10** Valores médios da concentração do metanol em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mL .100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Metanol	0,010a	0,013a	0,026b	0,032b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott ( $P < 0,05$ )

O metanol é um álcool particularmente indesejável na cachaça. Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, por longos períodos, pode ocasionar cegueira ou mesmo a morte (Windholz, 1976). Esta substância presente na aguardente é originária da degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar em quantidade muito pequena. A pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de molécula de metanol. Durante o processo de fermentação do mosto, estes fragmentos são liberados das moléculas de ácido galacturônico por meio de hidrólise (ácida ou enzimática). A formação do metanol é acentuadamente incrementada quando a fermentação é conduzida na presença de sucos ou polpas de frutas ricas em pectina, tais como laranja, limão, maçã, abacaxi e outros (Valsechi, 1960; Windholz, 1976; Yokoya, 1995). Dependendo do organismo, a dose fatal varia de 10 a 100 mL e a ingestão de 15 mL é suficiente para provocar cegueira (Cardoso, 2001).

**TABELA 10(a)** Valores médios da concentração do metanol (análise CG) em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Congêneres (mL .100mL <sup>-1</sup> etanol)	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Metanol	0,0047a	0,019b	0,019b	0,018b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

#### 4.8 Grau alcoólico

Os valores médios para o grau alcoólico real estão apresentados na Tabela 11 e na Figura 9C.

O grau alcoólico real para as aguardentes de cana estudadas apresentou valores variando de 38 a 50,44 %V/V, estando dentro dos padrões mínimo (38 %V/V) e máximo (54 %V/V) estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Brasil, 1997).

**TABELA 11** Valores médios do grau alcoólico em aguardentes de cana com e sem queima prévia.

Grau alcoólico (%V/V) a 20 <sup>0</sup> C	Aguardentes			
	CCAR	CQI	CCA	CQA
Etanol	38,00a	50,44c	40,16b	40,61b

Médias seguidas por letras distintas diferem pelo teste de Scott-Knott (P<0,05)

## 5 CONCLUSÕES

Comparando as aguardentes artesanais obtidas de cana-de-açúcar com e sem queima prévia, oriundas de um mesmo processo de produção (fermentação, destilação e equipamentos), pode-se concluir que:

1. A queima do palhiço da cana-de-açúcar propiciou um aumento na concentração de furfural na aguardente.

2. Os demais componentes nas aguardentes estudadas (álcoois superiores, ésteres, aldeídos, cobre, acidez volátil e metanol) não foram afetados significativamente pela queima prévia da cana-de-açúcar.

Por ser uma atividade do agronegócio em expansão, estudos sobre a produção e a composição da aguardente são requeridos para que se implantem programas de qualidade, garantindo produtos uniformes e com padrões de qualidade adequados aos mercados nacional e internacional.

O conhecimento aprimorado da composição da aguardente propiciará estudos toxicológicos amplos, oferecendo subsídios para uma legislação mais completa e contribuindo na melhoria da qualidade da bebida, que é genuinamente brasileira.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. E. W.; BARRETO, H. H. C. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 31, p. 117-124, 1971.

ALVES, G. L.; CARDELLO, H. A. M. B.; FARIA, J. B. Análise sensorial da aguardente de cana recém-destilada submetida a diferentes tratamentos. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. **Anais...** Campinas: FEA-UNICAMP, 1997. p. 119.

ANDRADE, L. A. de B. Cultura da Cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. das G. (Ed.). **Produção artesanal de aguardente**. Lavras: UFLA, 2001.

ANGELIS, D. de F. de. Agentes físicos, químicos e microbiológicos que afetam a fermentação alcoólica. In: MUTTON, M. J. R. **Aguardente de cana- produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 49-66.

BOVI, R.; MARQUES, M. O. **O tratamento ácido na fermentação alcoólica**. Álcool e açúcar, 1983, v. 3, n. 8, p. 10-12.

BOZA, Y. E. A. G. **Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana**. 1996. 143 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. **Decreto nº 2314, de 4 de setembro de 1997 que regulamenta a Lei 8918 de 14 de julho de 1994**. 1997. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/das/ddiv/pdf/decreto\\_2314\\_1997\\_Lei\\_8918\\_1994.pdf](http://www.agricultura.gov.br/das/ddiv/pdf/decreto_2314_1997_Lei_8918_1994.pdf)>. Acesso em 20 de ago. 2004.

CARDOSO, M. das G. Análises físico-químicas de aguardente. In: \_\_\_\_\_. **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001.

CARNACINI, A.; DI STEFANO, R.; RIPONI, C.; ANTONIELLI, A. Effect of wine making process on the volatile compounds of distillates. **Italian Journal of Food Science**, v. 1, n. 4, 1989.

CASCUDO, L. C. da. **Prelúdio da cachaça**: etnologia, história e sociologia da aguardente no Brasil. Rio de Janeiro, 1968. 291 p. (Coleção Canavieira, 1).

CLARKE, M.; LEGENDRE, B. R. Qualidade da cana-de-açúcar: impactos no rendimento do açúcar e fatores de qualidade. **STAB**, Piracicaba, v. 17, n. 6, 1999.

CLETO, F. V. G. **Influência da adição de ácido sulfúrico e fubá de milho no processo fermentativo, rendimento e composição da aguardente de cana.** 1997. 109 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo, Jaboticabal, SP.

CLETO, F. V. G.; MUTTON, M. J. R. Rendimento e qualidade da aguardente de cana produzida utilizando fermento tratado com ácido e fubá de milho. **STAB**, Piracicaba, v. 16, n. 2, p. 38-40, nov./dez. 1997.

D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. In: \_\_\_\_\_. **Celulose e Papel**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/Centro Técnico em Celulose e Papel, 1988. v. 1, p. 45-105.

DIAS, D. R. **Elaboração de bebida alcoólica fermentada a partir de frutas tropicais.** 2001. 139 p. (Dissertação - Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

FARIA, J. B. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes da cana (*Sacharum officinarum* L.).** 1989. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FELTRE, R.; SETSUO, Y. **Química orgânica.** São Paulo: Moderna, 1974 v. 4, 670 p.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos.** Zaragoza: Acribia, 1993. 1095 p.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para o Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 20000, São Carlos. **Programas e resumos...** São Paulo: UFSCar, 20000. p. 255.

GALHIANE, M. S. **Análise de aroma em bebidas por cromatografia gasosa de alta resolução.** 1988. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química e Física de São Carlos. Universidade de São Paulo.

GIUDICI, P.; ROMANO, P.; ZAMBONELLI, C. A biometric study of higher alcohol production in *Saccharomyces cerevisiae*. **Canadian Journal of Microbiology**, Ottawa, v. 36, n. 1, p. 61-64, Jan. 1990.

GUTIERREZ, L. E.; AMORIM, H. V.; BASSO, L. C. Inibidores da Fermentação Alcoólica. **STAB**, Piracicaba, v. 3, n. 6 p. 24-30, jul./ago. 1991

GUYMON, J. F. Chemical aspects of distilling wines into brandy. In: WEBB, A. D. (Ed.) **Chemistry of Winimaking**. Washington: American Chemical Society, 1974. p. 232-253. (Advances in Chemistry, série 137).

INSTITUTITO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção de cana-de-açúcar – 2004**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 2005.

LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.

LIMA, A. de J. B. **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005. 62 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LIMA, U. de A. Aguardentes. In: \_\_\_\_\_. AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZONI, W. SCHINIDELL. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Blucher, 2001. v. 4, 230p.

LIMA, U. de A. **Estudos dos principais fatores que afetam os componentes não alcoólicos das aguardentes de cana**. Piracicaba, 1964. 141 p. (Cátedra), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

LIMA, U. de A. **Produção de etanol**. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (Ed.). **Biotecnologia: tecnologia das fermentações**. São Paulo: Edgar Blucher, 1975.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 220-223, maio/jun. 1994.

MAIA, A. B. Componentes Secundários da Aguardente. **STAB**, Piracicaba, v. 12, n. 6, p. 29-34, jul./ago. 1994.

- MENDONÇA, A. T.; SCHWAN, R. F.; SANCHES, N. M.; DIAS, D.; WHEALS, A. E. Avaliação Fisiológica das Leveduras Fermentativas de Caldo de Cana-de-Açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA SALVADOR, 20., 1999, Salvador, BA. **Resumos...** Salvador, 1999. 269 p.
- NAGATO, L. A. F.; SILVA, O. A.; YONAMINE, M.; PENTEADO, M. de V. C. Quantitation of ethyl carbamate (EC) by gas chromatography and mass spectrometric detection in distilled spirits. **Alimentaria**, Madrid, n. 311, p. 31-36, 2000.
- NOVAES, F. V. **Primeiro curso de extensão em aguardente de cana**. Piracicaba: ESALQ, 1974.
- OLIVEIRA, E. R.; OLIVEIRA, E. C. M. Produção artesanal de cachaça em Minas Gerais: o mito da qualidade da cachaça de Salinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: [s.n.], 2000. p. 3166.
- OLIVEIRA, E. S. **Características fermentativas, formação de compostos voláteis; e qualidade da aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas em destilarias artesanais**. 2001. 135 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.
- PATARO, C.; GOMES, F. C. O.; ARAÚJO, R. A.C.; ROSA, C. A.; SCHWAN, R. F.; CAMPOS, C. R.; CLARET, A. S.; CASTRO, H. A. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 37-43, 2002.
- PIGOTT, J. R. (Ed.). **Distilled beverage flavour**. Weinheim: VCA, 1989.
- REED, G.; NAGODAWITHANA, T. W. Distiller's yeasts. In: REED, G. (Ed.) **Yeast technology**. 2. ed. New York: AVI Book, 1991.
- ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. (Ed.). **The yeasts**. London: Academic, 1970.
- SCHWAN, R. F.; CASTRO, H. A. Fermentação alcoólica. In: CARDOSO, M. das G. (Ed.). **Produção artesanal de aguardente**. Lavras: Editora UFLA, 2001.
- SEBRAE. **Estudo de viabilidade econômica**: simulação da produção de 60 mil litros de cachaça/safra. Belo Horizonte-MG, 2005. 70 p. Biblioteca on line.

SERRA, Y.; PUPIN, A. M.; TOLEDO, M. C. F. Ensaios preliminares sobre a contaminação da cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 134-137, maio/ago. 1995.

SOUZA, L. G. de; LLISTÓ, A. M. S. M. Alguns componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana: determinação por cromatografia de fase gasosa. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 91, n. 3, p. 109, mar. 1978.

STUPIELLO, J. P. A cana-de-açúcar como matéria-prima. In: FUNDAÇÃO CARGILL. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Campinas, 1987. v. 2.

STUPIELLO, J. P. Destilação do vinho. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal, SP: FUNEP, 1992. p. 67-78.

VAHL, M. A survey of ethyl carbamate in beverages, bread and acidified milks sold in Denmark. **Food Additives and Contaminantes**, London, n. 5, p. 585-592, 1993.

VALSECHI, O. **Aguardente de cana-de-açúcar**. 4. ed. São Paulo: Livrocere, 1960. 120 p.

VASCONCELOS, Y. Cachaça sem mistério. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 87, p. 74-77, maio 2003.

WINDHOLZ, M. (Ed.). **The merck index**. Rahway: Merck, 1976.

YOKOYA, F. **Fabricação de aguardente de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 1995. 87 p. (Série Fermentações Industriais).

## ANEXOS

	<i>Página</i>
<b>ANEXO A</b> .....	54
<b>FIGURA 1A</b> Aldeídos.....	54
<b>FIGURA 2A</b> Ésteres.....	55
<b>FIGURA 3A</b> Álcoois superiores.....	56
<b>FIGURA 4A</b> Metanol.....	57
<b>ANEXO B</b> .....	58
<b>TABELA 1B</b> Análise de variância dos valores do furfural nas aguardentes estudadas.....	58
<b>TABELA 2B</b> Análise de variância dos valores de álcoois superiores das aguardentes estudadas.....	58
<b>TABELA 3B</b> Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas.....	58
<b>TABELA 4B</b> Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas.....	58
<b>TABELA 5B</b> Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas.....	59
<b>TABELA 6B</b> Análise de variância dos valores de acidez volátil das aguardentes estudadas.....	59
<b>TABELA 7B</b> Análise de variância dos valores do grau alcoólico das aguardentes estudadas.....	59
<b>TABELA 8B</b> Análise de variância dos valores para o metanol das aguardentes estudadas.....	59
<b>TABELA 8.1B</b> Análise de variância dos valores para o metanol das aguardentes estudadas.....	60

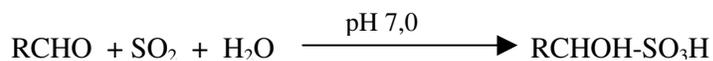
<b>TABELA 9B</b>	Análise de variância dos valores para o propanol-1 das aguardentes estudadas.....	60
<b>TABELA 10B</b>	Análise de variância dos valores para o isobutanol das aguardentes estudadas.....	60
<b>TABELA 11B</b>	Análise de variância dos valores para 3-metilbutanol-1 das aguardentes estudadas.....	60
<b>ANEXO C</b>	.....	61
<b>FIGURA 1C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias do furfural nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	61
<b>FIGURA 2C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias dos álcoois superiores nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	62
<b>FIGURA 3C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias dos álcoois superiores propanol-1 isobutanol e 3 metil butanol-1 nas aguardentes analisadas.....	63
<b>FIGURA 4C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias do cobre nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	64
<b>FIGURA 5C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias dos aldeídos nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	65
<b>FIGURA 6C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias dos ésteres nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	66

<b>FIGURA 7C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias da acidez volátil nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	67
<b>FIGURA 8C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias de metanol nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.....	68
<b>FIGURA 9C</b>	Gráfico comparativo das concentrações médias do grau alcoólico nas aguardentes analisadas e os limites mínimo e máximo permitidos pela legislação em vigor.....	69

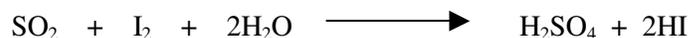
## ANEXO A

### Aldeídos

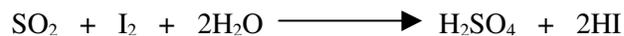
O método baseia-se na reação de aldeídos com íons bissulfitos (em excesso) em meio tamponado a pH neutro. O bissulfito em excesso reage com iodo, em meio fortemente ácido (pH 2,0), para impedir a dissociação do composto aldeído-bissulfito, que é estável neste pH. Finalmente, o bissulfito que está combinado com o aldeído é liberado em meio alcalino (pH 9,0), sendo titulado com a solução de iodo (Figura 1A).



O  $\text{SO}_2$  em excesso reage com  $\text{I}_2$  em meio ácido.



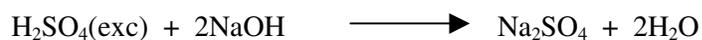
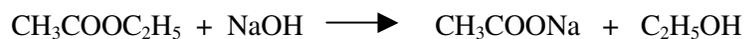
Em meio alcalino, o aldeído é então determinado.



**FIGURA 1A** Reações que ocorrem na análise físico-química de aldeídos em aguardente.

### Ésteres

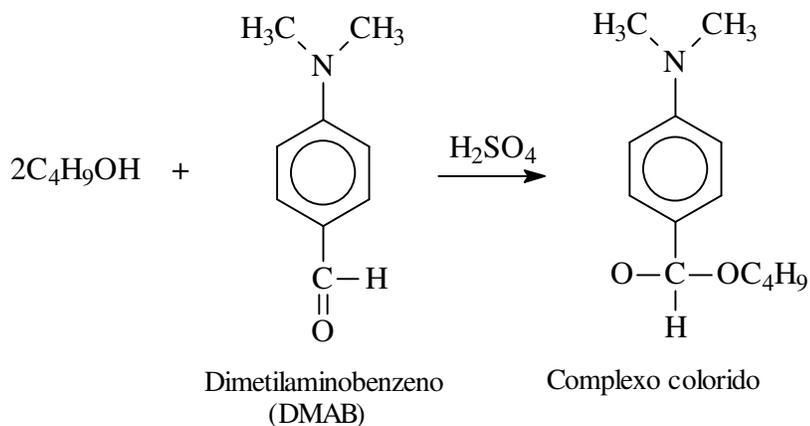
A quantificação dos ésteres é feita a partir da hidrólise alcalina destes, presentes na aguardente, seguida da titulação dos ácidos liberados com solução padronizada de hidróxido de sódio (Figura 2A).



**FIGURA 2A** Reações que ocorrem na análise físico-química de ésteres na aguardente.

### Álcoois Superiores

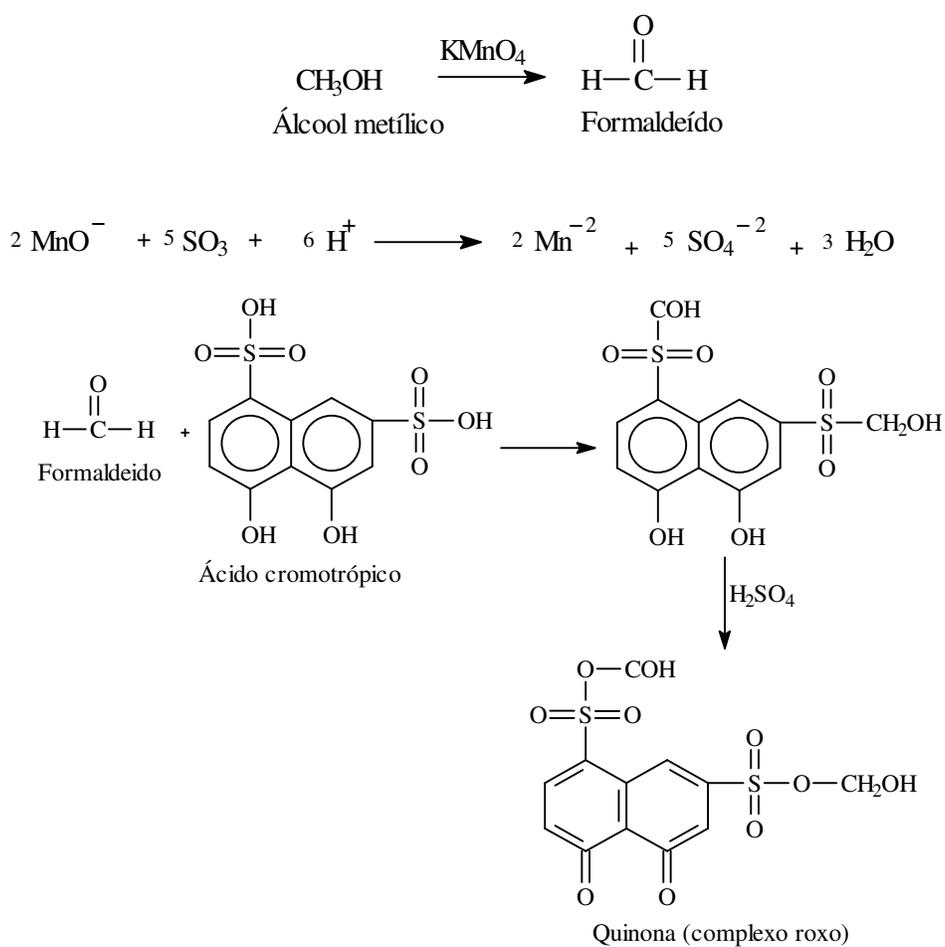
A reação colorimétrica entre o álcool superior, o ácido sulfúrico concentrado e o aldeído cíclico demetilaminobenzaldeído – DMAB (Figura 3A), envolve a formação da substância colorida pela interação do hidrocarboneto insaturado com o aldeído cíclico em presença de ácido sulfúrico concentrado. Por ser este um método colorimétrico, é necessária a construção da curva padrão, utilizando uma solução de álcoois isoamílico e isobutílico e fazendo as leituras em espectrofotômetro a 540 nm.



**FIGURA 3A.** Reação que ocorre na análise físico-química de álcoois superiores.

## Metanol

A determinação do metanol em aguardentes baseia-se na sua oxidação a formaldeído, o qual reage com o ácido cromotrópico em presença de ácido sulfúrico concentrado, formando um composto colorido (Figura 4A). A leitura é feita em espectrofotômetro a 575 nm.



**FIGURA 4A** Reações que ocorrem na análise físico-química do metanol em aguardente.

## ANEXO B

**TABELA 1B** Análise de variância dos valores de furfural das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	104,792378	348,740	0,0001
Erro	20	0,300489		

CV = 15,43

**TABELA 2B** Análise de variância dos valores de álcoois superiores das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	28289,634746	6,973	0,0021
Erro	20	4056,902116		

CV = 24,89

**TABELA 3B** Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	21,549657	90,780	0,0001
Erro	20	0,237383		

CV = 14,54

**TABELA 4B** Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	18591,541854	19,139	0,0001
Erro	20	971,402745		

CV = 51,57

**TABELA 5B** Análise de variância dos valores de cobre das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	3252,723412	75,733	0,0001
Erro	20	42,949907		

CV = 13,46

**TABELA 6B** Análise de variância dos valores de acidez volátil das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	9945,667236	591,726	0,0001
Erro	20	16,807888		

CV = 10,16

**TABELA 7B** Análise de variância dos valores do grau alcoólico das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	184,436237	66,749	0,0001
Erro	20	2,763134		

CV = 3,93

**TABELA 8B** Análise de variância dos valores para o metanol das aguardentes estudadas (análise físico-química)

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	0,000681	9,835	0,0003
Erro	20	0,000069		

CV = 40,11

**TABELA 8.1B** Análise de variância dos valores para o metanol das aguardentes estudadas (análise cromatográfica - CG)

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	0,000306	4,581	0,0134
Erro	20	0,000067		

CV = 53,06

**TABELA 9B** Análise de variância dos valores para o propanol das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	119,777700	53,731	0,0001
Erro	20	2,229194		

CV = 17,25

**TABELA 10B** Análise de variância dos valores para o isobutanol das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	129,975140	4,518	0,0141
Erro	20	28,765820		

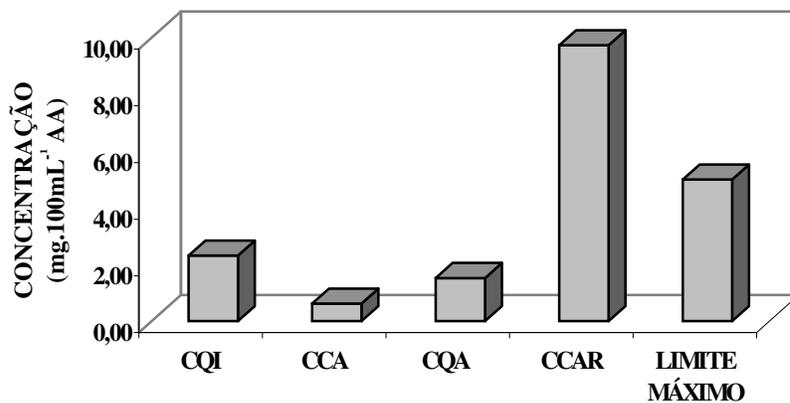
CV = 33,75

**TABELA 11B** Análise de variância dos valores para o 3 metil butanol-2 das aguardentes estudadas

FV	GL	QM	Fc	Pr>Fc
Aguardente	3	93,024654	5,268	0,0077
Erro	20	17,660050		

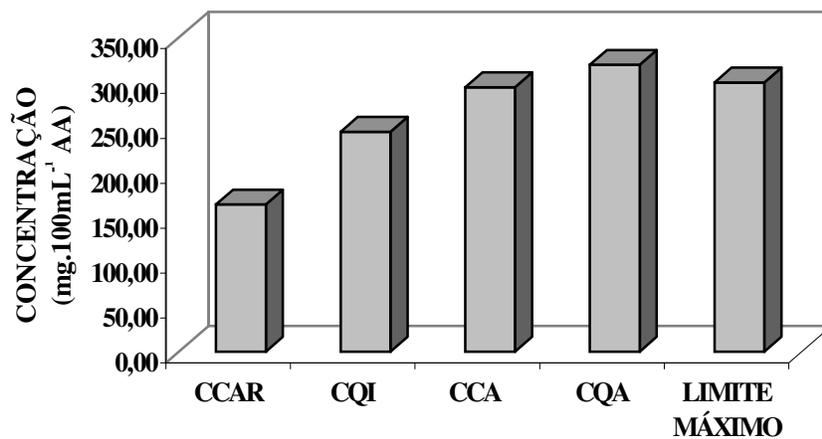
CV = 32,38

## ANEXO C



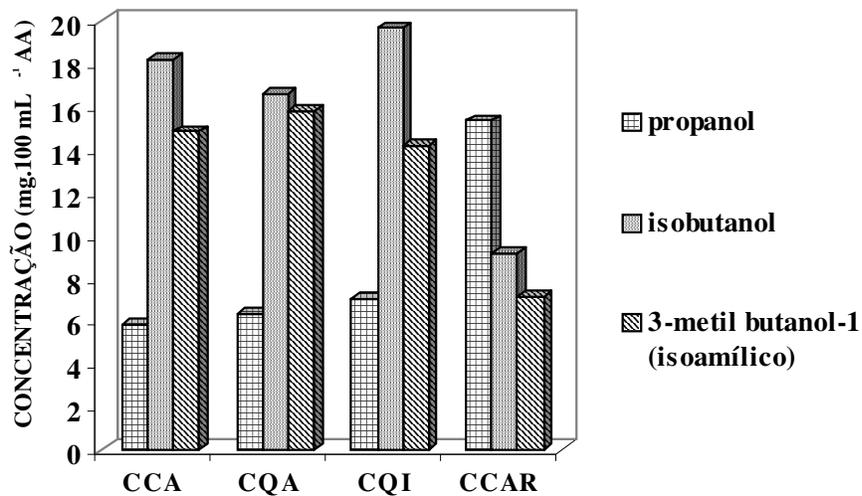
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 1C.** Gráfico comparativo das concentrações médias do furfural nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



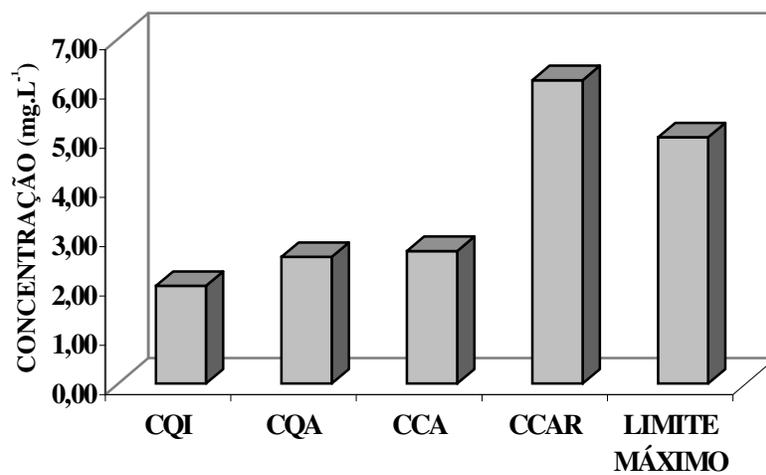
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 2C.** Gráfico comparativo das concentrações médias dos álcoois superiores nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



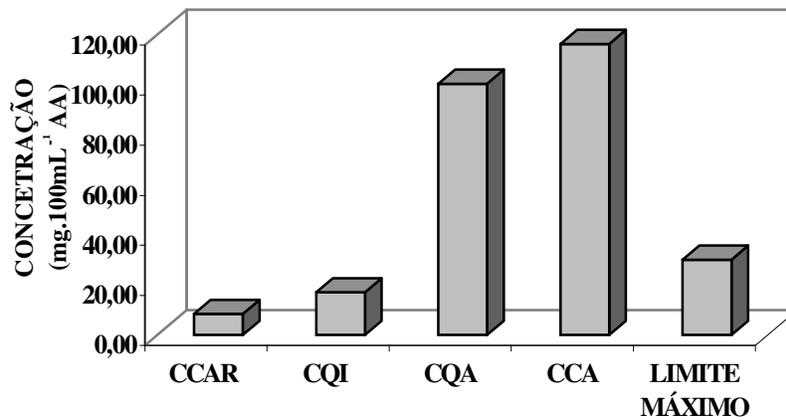
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 3C.** Gráfico comparativo das concentrações médias dos álcoois propanol, isobutanol e 3-metil butanol-1 (isoamílico) nas aguardentes analisadas.



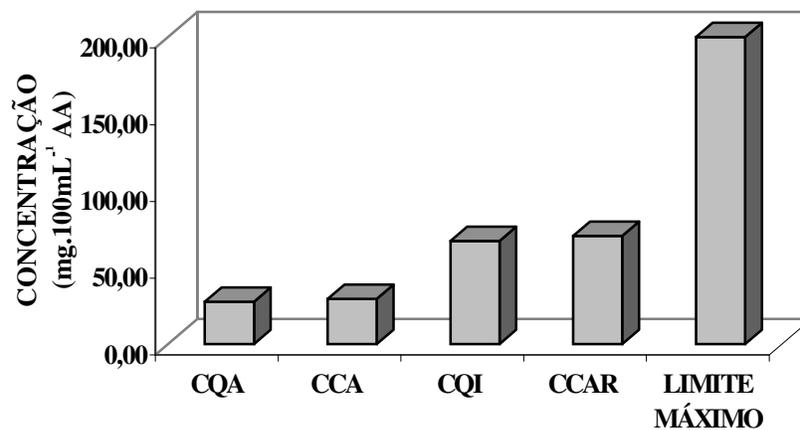
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 4C.** Gráfico comparativo das concentrações médias de cobre nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



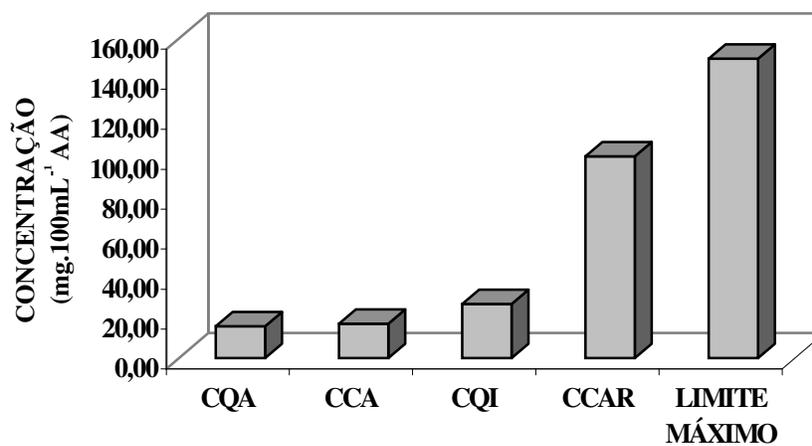
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 5C.** Gráfico comparativo das concentrações médias de aldeídos nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



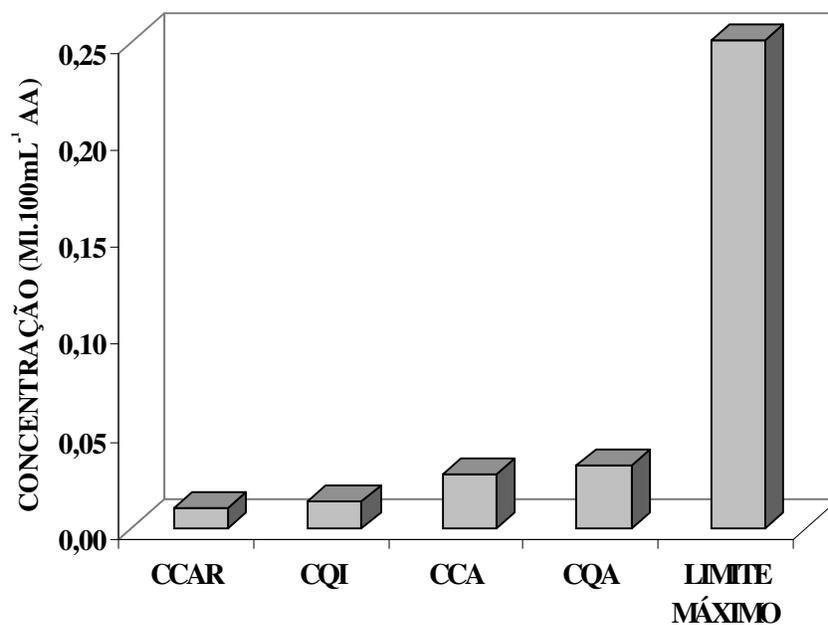
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 6C.** Gráfico comparativo das concentrações médias de ésteres nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



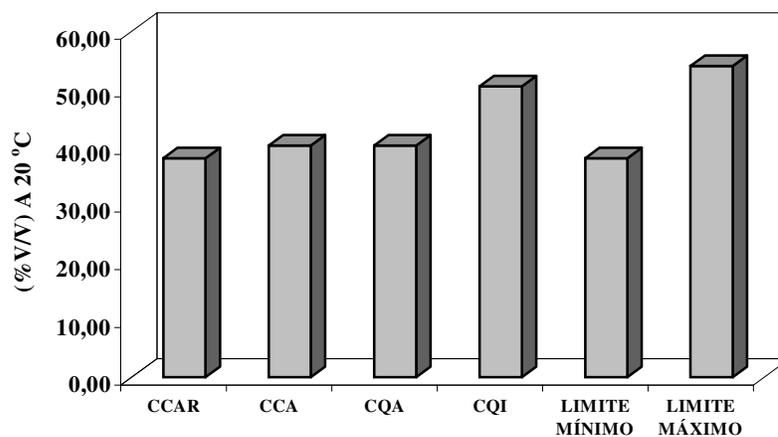
Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 7C.** Gráfico comparativo das concentrações médias de acidez volátil nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido pela legislação em vigor.



Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 8C.** Gráfico comparativo das concentrações médias do metanol nas aguardentes analisadas e limite máximo permitido.



Legenda: CCA – Aguardente artesanal de cana não queimada;  
 CQA – Aguardente artesanal de cana queimada;  
 CQI – Aguardente industrial de cana queimada;  
 CCAR – Aguardente de cana não queimada de produtor artesanal.

**FIGURA 9C.** Gráfico comparativo das concentrações médias do grau alcoólico nas aguardentes analisadas e os limites mínimo e máximo permitidos pela legislação em vigor.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)