



JANDINEI MARTINS DOS SANTOS

**PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DAS CACHAÇAS E
AGUARDENTES DE CANA PRODUZIDAS NO
ESTADO DE MATO GROSSO**

**CUIABÁ - MT
2014**

JANDINEI MARTINS DOS SANTOS

**PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DAS CACHAÇAS E AGUARDENTES
DE CANA PRODUZIDAS NO ESTADO DE MATO GROSSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Alimentos

Orientador: Prof. Dr. José Masson

**CUIABÁ - MT
2014**

**Divisão de Serviços Técnicos. Catalogação da Publicação na Fonte. IFMT Campus
Bela Vista. Biblioteca Francisco de Aquino Bezerra.**

S237p

SANTOS, Jandinei Martins dos

Perfil físico-químico das cachaças e aguardentes de cana produzidas no Estado de Mato Grosso./ Jandinei Martins dos Santos - Cuiabá, MT : O Autor, 2014.

67 f.il.

Orientador: Prof. Dr. José Masson

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-graduação. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso.

1. Cachaça – Dissertação. 2. Aguardente de cana – Dissertação. 3. Perfil físico - químico – Dissertação. I. Masson, José. II. Título.

CDD: 663.50981

DEFESA DE DISSERTAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ÁREA DE CONHECIMENTO: Ciência e Tecnologia de Alimentos

SUB ÁREA DE CONHECIMENTO: Avaliação e Controle de Qualidade de Alimentos

CURSO: Mestrado

AUTOR: Jandinei Martins dos Santos

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Masson

DATA DA DEFESA PÚBLICA: 26 de agosto de 2014

TÍTULO APROVADO PELA COMISSÃO EXAMINADORA: Perfil físico-químico das cachaças e aguardentes de cana produzidas no Estado de Mato Grosso

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Masson

Prof. Dr. Ricardo Dalla Villa

Prof. Dra. Rozilaine Aparecida Pelegrine Gomes de Faria

ATESTADO

Atesto terem sido feitas as correções sugeridas pela Comissão Examinadora.



Orientador: Prof. Dr. José Masson

Presidente da Comissão Examinadora

À minha esposa e às nossas filhas, pelo incentivo e amor,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por ser minha proteção e meu guia em todos os momentos.

Aos meus pais Joel e Nadir, pelo amor, dedicação e incentivo.

À minha esposa Ivete pelo amor, carinho, companheirismo, atenção, apoio, incentivo, paciência e dedicação.

Às minhas filhas Maressa e Mariana pelo amor, paciência e ajuda nas análises.

Aos meus colegas Ana Luiza, Carolina, Gracieli, Marcia, Simone, Wanessa, Alexandre, Deivid e Rúben pela amizade e companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Masson pela paciência, ensinamentos, por ter confiado no meu trabalho e ter sido realmente um orientador.

Às professoras Adriana Paiva de Oliveira, Gilma Silva Chitarra, Nágela Magave Faria Picanço, Rozilaine Aparecida Pelegrine Gomes de Faria, Valéria de Souza, e aos professores Dorival Pereira Borges da Costa, João Vicente Neto, José Masson, Wander Miguel de Barros e Xisto Rodrigues de Souza pela fundamental contribuição em minha formação acadêmica.

Aos produtores de aguardente de cana e cachaças pela participação no projeto e fornecimento das amostras.

Ao Prof. Dr. Ricardo Dalla Villa que disponibilizou o uso do Laboratório de Análise de Contaminantes Inorgânicos do Departamento de Química/UFMT para realização das análises de cobre e chumbo.

À Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso que disponibilizou o Laboratório de Análises Físico-Químicas de Aguardente LAFQA/DQI-UFLA para as análises de álcoois superiores e carbamato de etila.

À Milena que disponibilizou os Laboratórios e equipamentos do IFMT Campus Cuiabá-Bela Vista para realização das análises.

Aos alunos do curso de Engenharia de Alimentos e de Química Integrado que contribuíram nas análises laboratoriais.

À FAPEMAT/CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que colaboraram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A cachaça e a aguardente de cana são bebidas alcoólicas destiladas muito apreciadas no Brasil e no mundo pelo seu aroma e sabor característico. Em virtude das características do processo produtivo dessas bebidas, principalmente durante a fermentação, destilação e envelhecimento podem apresentar diferenças em sua composição química, sendo necessário o monitoramento de seus principais componentes. Foram avaliadas quanto a qualidade das aguardentes de cana e cachaças produzidas no Estado de Mato Grosso e comparado os resultados com os parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira. Nos quesitos grau alcoólico real, extrato seco, os teores dos congêneres (acidez volátil, ésteres e aldeídos totais e álcoois superiores) e dos contaminantes (carbamato de etila, butan-1-ol, butan-2-ol e cobre) de 33 amostras de cachaça e de 8 aguardentes de cana. Das amostras analisadas, 78% estão em desacordo com pelo menos um dos Padrões de Identidade e Qualidade estabelecidos pela legislação brasileira. O grau alcoólico real e o teor de cobre foram os parâmetros que apresentaram o maior número de amostras em desconformidade. Verifica-se, portanto, que alguns ajustes são necessários no processo de produção das cachaças e aguardentes de cana de alguns produtores afim de adequar toda a produção do Estado de Mato Grosso aos padrões legais.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, bebida alcoólica, congêneres, carbamato de etila

ABSTRACT

The cachaça and cane spirits are distilled spirits greatly appreciated in Brazil and around the world for its characteristic aroma. Because of the characteristics of the production process of these beverages, especially during fermentation, distillation and aging may differ in their chemical composition, monitoring of its main components being required. The aim of this study is to evaluate the quality of cane spirits and cachaça produced in Mato Grosso and compare the results with the parameters established by Brazilian legislation. Were evaluated: the actual alcohol content, dry extract, the levels of congeners (volatile acidity, total aldehydes and esters and higher alcohols) and contaminants (ethyl carbamate, butan-1-ol, butan-2-ol and copper) of 33 samples of cachaça and 8 samples of cane spirits. Of the samples analyzed, 78% disagree with at least one of the Identity and Quality Standards established by Brazilian legislation. The actual alcohol content and copper content were the parameters that had the largest number of samples in disagreement. It appears, therefore, that some adjustments are needed in the production of cachaça and sugar cane spirits from producers in order to suit all production of Mato Grosso to the legal standards process.

Keywords: sugarcane, alcoholic beverages, congeners, ethyl carbamate

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Representação genérica do processo de produção de aguardentes de cana e cachaças	16
Figura 2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil e em Mato Grosso no período de 2005 à 2013	17
Figura 3: Representação esquemática de destilador tipo alambique de cobre	21
Figura 4: Representação esquemática de destilador tipo coluna de inox	21

CAPÍTULO 2

Figura 1: Locais das coletas das amostras	48
Figura 2: Resultados das análises do grau alcoólico real	49
Figura 3: Resultados das análises do extrato seco	51
Figura 4: Resultados das análises da acidez volátil	51
Figura 5: Resultados das análises de ésteres totais	52
Figura 6: Resultados das análises de aldeídos totais	53
Figura 7: Resultados das análises de álcoois superiores	54
Figura 8: Resultados das somas de congêneres	55
Figura 9: Resultados das análises de carbamato de etila e cobre	56
Figura 10: Resultados das análises dos álcoois butan-1-ol e butan-2-ol	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química e requisitos de qualidade para a aguardente de cana e cachaça estabelecidos pelo MAPA	15
Tabela 2. Composição máxima de contaminantes para a aguardente de cana e cachaça estabelecidos pelo MAPA	16
Tabela 3: Código, município, classificação da bebida, tipo de produção e envelhecimento das amostras	63
Tabela 4: Resultados das análises do grau alcoólico, extrato seco e congêneres das cachaças e aguardentes de cana produzidas em Mato Grosso	64
Tabela 5: Resultados das análises dos contaminantes das cachaças e aguardentes de cana produzidas em Mato Grosso	65

LISTA DE ABREVIACOES

a.a.	Álcool anidro
BPF	Boas Práticas de Fabricação
CE	Carbamato de etila
CG	Cromatógrafo a gás
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
ET	Ésteres totais
FID	Detecção por ionização de chamas
IBRAC	Instituto Brasileiro da Cachaça
IBRAC	Instituto Brasileiro da Cachaça
IN	Instrução normativa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MOBV	Manual Operacional de Bebidas e Vinagres
PIQ's	Padrões de Identidade e Qualidade
PVDF	Cloreto de polivinilideno
SEBRAE	Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
ton	Tonelada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	12
1. INTRODUÇÃO	12
2.1. Objetivo geral.....	14
2.1. Objetivos específicos	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1. Caracterização da aguardente de cana e da cachaça	14
3.2. O processo de produção	18
3.2.1. A matéria prima e obtenção do mosto	18
3.2.2. A fermentação.....	21
3.2.3. A destilação	22
3.2.4. O armazenamento e envelhecimento	27
3.3. Composição das cachaças e aguardentes	28
3.3.1. Ácidos	28
3.3.2. Aldeídos	30
3.3.3. Ésteres	31
3.3.4. Alcoois superiores.....	31
3.3.5. Carbamato de etila.....	32
3.3.6. Metanol	33
3.3.7. Contaminantes inorgânicos.	34
REFERÊNCIAS	36
CAPÍTULO 2: PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE AGUARDENTES DE CANA E CACHAÇAS PRODUZIDAS EM MATO GROSSO-BRASIL	41
Introdução	43
Material e Métodos	47
Resultados e Discussão	49
Conclusão.....	59
Referências.....	60
Anexos	63

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO

A cachaça é uma aguardente de cana, bebida genuinamente brasileira e sua história se mistura com a da cana-de-açúcar em nosso país. Os primeiros relatos de produção da bebida constam do período de 1534 a 1549, logo após a introdução das primeiras mudas de cana-de-açúcar no Brasil, no início da colonização. Sabe-se que para a produção do açúcar a garapa era fervida até tornar-se um caldo grosso, denominado de cagaça ou cachaza, que fermentava, acidentalmente, quando deixada de um dia para outro. A destilação desse fermentado resultava em um líquido incolor, transparente, brilhante e ardente que prontamente recebeu o nome de *água ardente* ou aguardente (MUTTON e MUTTON, 2010).

Conforme Mutton e Mutton (2010) até a segunda guerra mundial, a produção e comercialização da aguardente era efetuada por engenhos de pequena capacidade e, geralmente, o consumo era menor que a produção, forçando os produtores a armazenarem o excesso em pipas ou tonéis de madeira. Esse excesso quando era comercializado e consumido apresentava características sensoriais melhores que a bebida recém destilada. Após essa guerra ocorreu um aumento no consumo e consequente surgimento dos grandes alambiques e para dar aporte a essa indústria em franco crescimento, várias pesquisas foram desenvolvidas a fim de aprimorar as técnicas de produção, armazenamento, comercialização e padronização do produto.

Desde a década de 1990, após várias ações do Governo Federal, de Governos Estaduais e dos produtores com a finalidade de regulamentar a produção, juntamente com os avanços nas técnicas agrícolas e de produção, o setor passou a dispor para o mercado uma bebida de melhor qualidade (IBRAC, 2013).

Esses esforços têm dado resultado e dentro do mercado nacional nos últimos anos conquistou os paladares de todas as classes sociais e tem conquistado espaço no cenário mundial, o que pode ser evidenciado com o reconhecimento oficial pelos Estados Unidos, em abril de 2012, da cachaça como produto de origem exclusiva do Brasil. Até então, essa bebida era vendida nos EUA com a descrição *Brazilian Rum* no rótulo frontal (IBRAC, 2013).

Segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC), até o momento, somente a Colômbia já havia reconhecido a cachaça como bebida exclusivamente brasileira. Agora a meta é conseguir o reconhecimento da União Europeia e dos países orientais, principalmente a China. Outro fato que fez o setor comemorar foram os resultados no Concurso Mundial de Bruxelas de Destilados, o *Spirit Selection 2013*, promovido em Taiwan, com a participação de 500 destilados de todo o mundo, onde uma cachaça produzida no Rio de Janeiro conquistou Medalha Duplo Ouro e uma cachaça do Rio Grande do Sul conquistou medalha de prata (IBRAC, 2013).

Com uma produção anual de cerca de 1,2 bilhões de litros, distribuída entre os cerca de 40 mil produtores e 4 mil marcas industriais e artesanais espalhados pelo Brasil, gerando quase 600 mil empregos diretos e indiretos, pode-se dizer que a cachaça, no mercado nacional, já tem posição consolidada (SEBRAE, 2013). No mercado internacional, entretanto, embora presente em mais de 70 países, ainda há muito o que fazer, principalmente para tornar o nome “cachaça” conhecido como já é, mundialmente o da “caipirinha”.

Entre os principais problemas que o setor precisa superar, cita-se: muitos produtores atuando na informalidade, pouco ou nenhum treinamento entre os envolvidos nas diversas etapas da cadeia produtiva, elevada carga tributária, comercialização das bebidas em garrafas e com rótulos pouco atraentes, manuais de Boas Práticas de Fabricação (BPF) quase inexistentes e carência de informações sobre o setor e sobre a qualidade do produto (LIMA, 2011).

O Estado de Mato Grosso produziu em 2012, 16,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo o 7º produtor nacional, o que o coloca como um potencial para a produção de aguardente de cana e cachaça (CONAB, 2013).

O diagnóstico da qualidade da aguardente de cana produzida em nosso Estado possibilitará conhecer a qualidade da bebida e com isto implementar práticas produtivas que levem a melhoria da qualidade e, conseqüentemente, a proteção do consumidor e abertura de novos mercados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Avaliar a qualidade das aguardentes de cana e cachaças produzidas no Estado de Mato Grosso e comparar os resultados com os parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira.

2.1. Objetivos específicos

- Identificar os produtores de aguardentes de cana e cachaças do Estado de Mato Grosso;
- Obter junto aos produtores informações referentes às diferentes etapas do processo produtivo de aguardentes de cana e cachaças no Estado de Mato Grosso;
- Determinar e quantificar o grau alcoólico real, extrato seco, os teores dos congêneres (acidez volátil, ésteres e aldeídos totais e álcoois superiores) e dos contaminantes (carbamato de etila, butan-1-ol, butan-2-ol e cobre) presentes nas aguardentes de cana e nas cachaças produzidas no Estado de Mato Grosso;
- Comparar a qualidade das aguardentes de cana e das cachaças produzidas no Estado de Mato Grosso com os padrões estabelecidos na Legislação Brasileira quanto a sua conformidade;
- Divulgar os resultados obtidos à comunidade científica, aos produtores e aos órgãos governamentais regulamentadores dessa atividade.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Caracterização da aguardente de cana e da cachaça

No Brasil, considera-se bebida como sendo o produto de origem vegetal industrializado, destinado à ingestão humana em estado líquido, sem finalidade medicamentosa ou terapêutica, podendo ser não alcoólica ou alcoólica. (BRASIL, 2009).

Por definição legal, considera-se como bebidas não alcoólicas aquelas que possuem até 0,5% de etanol (v/v) e podem ser:

- a) não fermentadas: tais como águas envasadas, refrigerantes, sucos, leites e mel;
- b) fermentadas: tais como cervejas sem álcool, iogurtes e bebidas lácteas.

Considera-se como bebidas alcoólicas aquelas que possuem de 0,5 até 54% de etanol (v/v) e se dividem em:

- a) fermentadas: tais como cervejas, vinhos, sidras e vinhos de frutas;
- b) destiladas: tais como cachaças, aguardentes em geral, rum e uísque;
- c) retificadas: tais como vodca, genebra, gim, steinhaeger;
- d) misturas: tais como licor, aguardente composta, coquetéis.

Aguardente é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20°C, obtida do rebaixamento do teor alcoólico do destilado alcoólico simples ou pela destilação do mosto fermentado sendo que a aguardente terá a denominação da matéria prima de sua origem, portanto existem aguardentes de caju, de banana, de rapadura, de cana, entre outras (BRASIL, 2009).

Aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20°C, obtida de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose. E denomina como aguardente de cana adoçada se contiver quantidade de açúcar maior que 6 até 30 g.L⁻¹ e como aguardente de cana envelhecida a bebida que contiver, no mínimo 50 % de aguardente de cana ou do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar envelhecidos em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano. Aguardente de cana *premium* a bebida que contiver, no mínimo 50 % de aguardente de cana ou do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar envelhecidos em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano. Aguardente de cana extra *premium* a bebida que contiver, no mínimo 50 % de aguardente de cana ou do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar envelhecidos em recipiente de madeira apropriado,

com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 3 (três) anos (BRASIL, 2009).

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume à 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g.L⁻¹. E denomina-se como cachaça adoçada se a cachaça contiver quantidade de açúcar maior que 6 até 30 g.L⁻¹ e como cachaça envelhecida a bebida que contiver, no mínimo 50% de cachaça ou aguardente de cana envelhecidos em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros por período não inferior a um ano. As definições de cachaça *premium* e cachaça *extra premium* são equivalentes as definições de aguardente *premium* e *extra premium*, respectivamente.

Legalmente, a diferença entre aguardente de cana e cachaça está no teor alcoólico (38 a 54% para aguardente de cana e 38 a 48% para cachaça) e no fato que cachaça só se aplica a aguardente com teor alcoólico entre 38 a 48% e produzida no Brasil.

Primando pela qualidade dessas bebidas, bem como zelando pela segurança de seus consumidores, a Instrução Normativa (IN) nº 13 do Ministério da agricultura Pecuária e abastecimento (MAPA) aprovou o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) para aguardente de cana e para cachaça (BRASIL, 2005a).

As aguardentes de cana e cachaça podem ser definidas quimicamente como uma solução hidroalcoólica onde se encontram dissolvidos uma variedade de compostos, denominados de congêneres, que são basicamente álcoois superiores, aldeídos, ésteres, ácidos orgânicos, entre outros. Em virtude de fatores edafoclimáticos tais como solo, clima, altitude e das variáveis no processo de produção dessas bebidas tais como variedade de cana utilizada, condições de fermentação, tipos de destilação e condições de envelhecimento, cada lote produzido pode apresentar uma composição distinta desses congêneres (SIEBALD, CANUTO e SILVA, 2009).

Na Tabela 1 encontram-se os padrões e os limites dos componentes químicos definidos na IN nº 13. Esses compostos são desejados e apreciados dentro de certos limites, pois são os responsáveis pelas características sensoriais da bebida tais como sabor e aroma.

TABELA 1. Composição química e requisitos de qualidade para a aguardente de cana e cachaça estabelecidos pelo MAPA.

Componentes	Unidade	Limite mínimo	Limite máximo
Graduação alcoólica de aguardente de cana	% em vol. de etanol à 20°C	38	54
Graduação alcoólica de cachaça	% em vol. de etanol à 20°C	38	48
Acidez volátil, expresso em ácido acético	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	ND	150
Ésteres totais, expresso em acetato de etila	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	ND	200
Aldeídos, expresso em aldeído acético	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	ND	30
Álcoois superiores*	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	ND	360
Furfural e hidroximetilfurfural	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	ND	5
Congêneres**	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	200	650
<i>Extrato seco</i>			
Aguardente de cana e cachaça	g L ⁻¹	ND	6
Aguardente de cana e cachaça “adoçada”	g L ⁻¹	>6	30
<i>Partículas em suspensão</i>			
Resíduos sólidos de qualquer espécie	-	Ausente	Ausente

ND = Não determinado

* Soma dos álcoois isobutílico (2-metilpropan-1-ol), isoamílicos (2-metil-butan-1-ol e 3-metil butan-1-ol) e propílico (propan-1-ol)

** Soma de acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais, álcoois superiores, furfural e hidroximetilfurfural

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2005a

Durante as etapas do processo produtivo, podem ser formados outros compostos orgânicos além dos congêneres já citados como o metanol, carbamato de etila, furfural e alguns inorgânicos como o cobre, chumbo e arsênio, que não são desejáveis em virtude de poderem causar danos à saúde humana, sendo designados contaminantes orgânicos e inorgânicos, respectivamente. Na Tabela 2 encontram-se os limites máximos permitidos pelo MAPA para contaminantes em aguardentes de cana e cachaças.

TABELA 2. Composição máxima de contaminantes para a aguardente de cana e cachaça estabelecidos pelo MAPA.

Componentes	Unidade	Limite máximo
<i>Contaminantes orgânicos</i>		
Carbamato de etila	$\mu\text{g L}^{-1}$	150
Álcool metílico (metanol)	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	20
Acroleína (propen-2-al)	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	5
Álcool sec-butílico (butan-2-ol)	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	10
Álcool butílico (butan-1-ol)	mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro	3
<i>Contaminantes inorgânicos</i>		
Cobre (Cu)	mg L ⁻¹	5
Chumbo (Pb)	$\mu\text{g L}^{-1}$	200
Arsênio (As)	$\mu\text{g L}^{-1}$	100

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2005a

3.2. O processo de produção

O processo de produção das aguardentes de cana e das cachaças pode ser esquematizado nas seguintes etapas: cultivo da cana-de-açúcar (matéria prima), obtenção do mosto, fermentação, destilação, padronização, envelhecimento (Figura 1). Segue abaixo uma descrição sucinta das principais etapas do processo.

3.2.1. A matéria prima e obtenção do mosto

A cana-de-açúcar é uma planta herbácea perene que pertence ao gênero *Saccharum* da família Poaceae, originária da Ásia ou Oceania, dependendo da espécie. Este gênero é formado por 32 espécies devidamente catalogadas, porém somente umas seis espécies são mais utilizadas no melhoramento genético da cultura (DINARDO-MIRANDA, VASCONCELOS e LANDEL, 2008). Todas as variedades de cana-de-açúcar hoje cultivadas para fins industriais são híbridas de duas ou mais espécies, recebendo a designação *Saccharum* spp (ANDRADE, 2013).

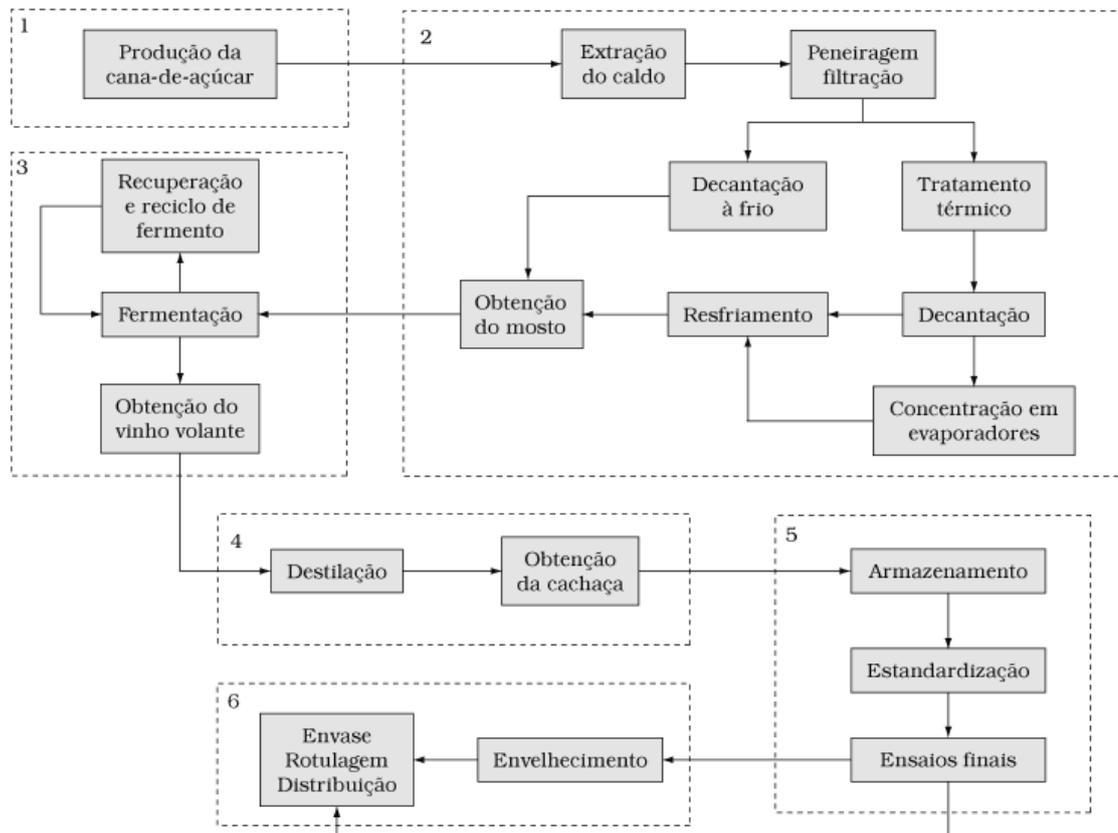


Figura 1: Representação genérica do processo de produção de aguardentes de cana e cachaças. (Fonte: SORATTO, VARVAKIS e HORII, 2007)

No Brasil, a cana-de-açúcar foi introduzida e cultivada em 1532 por Martim Afonso de Souza, na capitania de São Vicente (MUTTON e MUTTON, 2010), atingindo o apogeu da produção nas primeiras décadas do século XVII, quando o Brasil era o maior produtor e fornecedor mundial de açúcar.

Dados divulgados pelo MAPA (CONAB, 2013) evidenciam o aumento da produção de cana-de-açúcar no Brasil na Série Histórica de Produção de Cana-de-Açúcar - safras 2005-2013, com um declínio nas safras 2011/12 (561 milhões de ton) e retomada do crescimento em 2013/14 (660 milhões de ton), o Estado de Mato Grosso vem acompanhando essa tendência, com uma produção de 13,1 milhões de ton na safra 2011/12, 16,3 milhões de ton na safra 2012/13, podendo chegar a 17,1 milhões de ton na safra 2013/14, representando um aumento de 30% na produção comparando-se a safra 2013/14 com 2011/12, conforme representado na Figura 2.

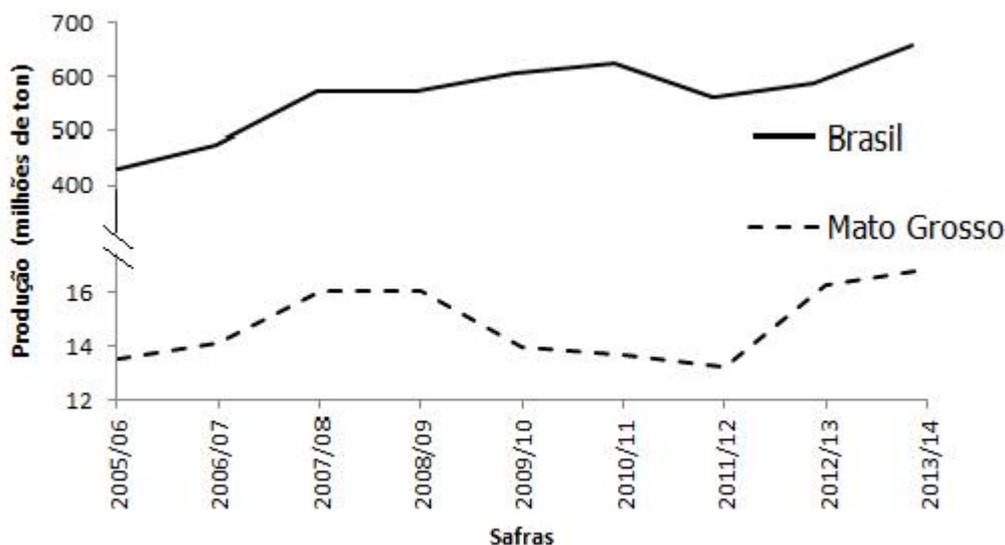


Figura 2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil e em Mato Grosso no período de 2005 à 2013 (Fonte: CONAB, 2013)

Segundo Mutton e Mutton (2010), a agroindústria canavieira do Brasil tem sido um dos setores produtivos que mais tem utilizado inovações tecnológicas a fim de obter melhores resultados e aponta os seguintes fatores inter-relacionados a produção de matéria-prima de qualidade: a variedade da planta e sua adaptabilidade ao ambiente, as condições do solo, as condições climáticas, o sistema de produção empregado e o sistema de colheita e transporte.

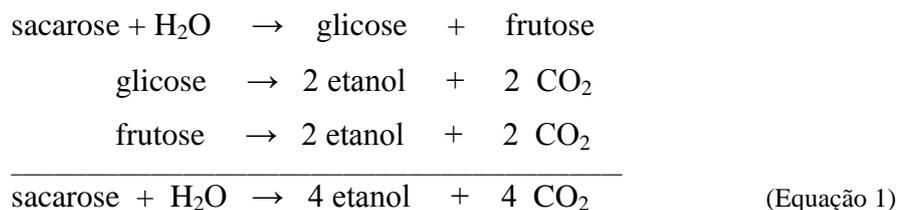
A colheita deve ser realizada no momento de máxima maturação, ou seja, quando o vegetal apresenta o máximo de acúmulo de sacarose, em geral, atingindo um teor de açúcar entre 18 à 24 °Brix. A moagem deve ocorrer o mais rápido possível, pois vários processos de deterioração enzimática, química ou microbiológica se intensificam após a colheita, levando a degradação da sacarose e formação de compostos indesejáveis (MUTTON e MUTTON, 2010).

Como resultado da etapa de moagem, é obtido um líquido açucarado denominado caldo de cana ou mosto, que em virtude do alto teor de açúcar deverá ser diluído com água potável livre de bactérias a fim de obter uma concentração de açúcar na ordem de 13 a 15 °Brix. Essa etapa é denominada de diluição do mosto e visa obter condições ótimas para a ação do fermento (MUTTON e MUTTON, 2010).

3.2.2. A fermentação

A designação fermentação vem do latim *fervere*, pois durante essa etapa, em virtude da grande liberação de bolhas, tem-se a impressão que o mosto está fervendo. É uma das principais etapas no processo produtivo da cachaça, pois dependendo de como essa transformação é realizada, pode-se obter maior ou menor quantidade de aguardente. Além disso, e nessa etapa, também, que ocorre a formação de congêneres os quais afetam diretamente as características sensoriais da bebida (MASSON et al, 2007).

O processo fermentativo inicia-se com a inoculação de leveduras no mosto previamente diluído e corrigido e consiste basicamente no desdobramento da sacarose em etanol e dióxido de carbono, conforme representado abaixo. Segundo Masson (2005) durante esse processo a sacarose é quebrada em glicose e frutose que são em seguida convertidos em etanol e CO₂ (Equação 1).



Além da formação de etanol e dióxido de carbono, ocorre também a formação de pequenas quantidades de outros compostos, tais como acetaldeído, ésteres, álcoois superiores, ácidos orgânicos, entre outros, que são denominados de produtos secundários ou congêneres e são fundamentais para o sabor e aroma final da cachaça. As mais importantes leveduras usadas na fermentação alcoólica pertencem ao gênero *Saccharomyces*, sendo a *Saccharomyces cerevisiae* a espécie mais utilizada.

Segundo Schwan, Dias e Dias (2013), o processo fermentativo da cachaça é realizado inicialmente por uma etapa de propagação das leveduras seguida pela etapa de fermentação do mosto propriamente dita. A etapa de propagação consiste na multiplicação do fermento até atingir uma quantidade grande o suficiente, denominada de ‘inóculo’, ‘pé de cuba’, ‘pé de fermentação’ ou ‘lêvedo’, que irá garantir uma fermentação sadia, regular e de alto rendimento. Para tanto, o mosto deverá apresentar um teor de açúcar próximo de 5 °Brix que permite uma boa respiração celular e

consequente multiplicação das mesmas. Essa etapa pode ser realizada nas próprias dornas de fermentação.

A etapa de fermentação consiste na adição do mosto, previamente diluído (15 °Brix) ao ‘pé de cuba’ presente nas dornas de fermentação. Essa etapa é dividida em três fases: fermentação inicial ou pré-fermentação, fermentação principal ou tumultuosa e fermentação final ou lenta ou pós-fermentação. A fermentação dura cerca de 24 horas, podendo variar de 20 à 36 horas, tempo necessário à conversão do açúcar à etanol e gás carbônico (SCHWAN, DIAS e DIAS, 2013).

Na fermentação inicial, ocorre uma grande multiplicação da quantidade de células da levedura em virtude da maior concentração de O₂ no mosto com consequente redução da concentração do O₂. Quando o oxigênio dissolvido no mosto é totalmente consumido inicia-se a fase principal, que é caracterizada pela produção de etanol e CO₂ devido a ação de enzimas liberadas pelas leveduras. Nessa fase, observa-se intensa formação de bolhas, liberação de aroma de frutas maduras, aumento da temperatura e do teor alcoólico do mosto e consequente redução do teor de açúcar. A fase final ocorre quando o teor de açúcar está muito baixo e há uma redução na formação de bolhas e queda gradual da temperatura. A fermentação estará concluída quando não houver mais desprendimento de bolhas, a temperatura do mosto se iguala à temperatura ambiente e verifica-se estabilização do teor de açúcar (LIMA, 2001).

Ao término da fermentação, a mistura fica em repouso na dorna até evidenciar a separação dos sedimentos, em seguida a fração sobrenadante é filtrada, a fim de obter-se um mosto fermentado de aspecto límpido que será submetido a destilação.

A assepsia das dornas e equipamentos deve ser constante, pois bactérias contaminantes podem levar a produção de metabólitos indesejáveis como ácido láctico, acético, fórmico, butírico, aldeídos e ésteres, que provocam redução no rendimento alcoólico e alteração nas propriedades sensoriais da bebida, depreciando, assim o produto (MASSON, 2005).

3.2.3. A destilação

Assim como a fermentação e o envelhecimento, a destilação é uma das três etapas mais importantes na produção de bebidas destiladas, sendo responsável por muitas das

características sensoriais da bebida, pois altera quantitativamente os compostos voláteis inicialmente presente no vinho e também, porque promove reações químicas em função do aquecimento. O vinho ou mosto fermentado, resultante da etapa de fermentação, consiste numa mistura complexa e apresenta vários compostos gasosos, líquidos e sólidos, sendo que nem todos são desejáveis na bebida final (CÔDO, 2013) e segundo Lima et al (2001), aproximadamente 400 compostos voláteis.

Segundo Codo (2013), os principais componentes sólidos do mosto fermentado são: células de leveduras alcoólicas e de bactérias contaminantes, sais minerais, ácidos orgânicos fixos, açúcares não fermentados, substâncias não fermentáveis e impurezas sólidas em suspensão. A parte líquida é constituída de 88 a 93% de água, 7 a 12% de etanol, além de álcoois amílicos, isoamílicos, propílicos, butílicos, isobutílicos, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres, furfural, metanol, acroleína, glicerina, carbamato de etila, cobre, chumbo e arsênio, entre outros.

A etapa de destilação visa separar os componentes indesejáveis ou reduzir suas quantidades, concentrar os componentes desejáveis e, também, ajustar o teor alcoólico aos limites referentes à bebida produzida, seja aguardente ou cachaça. (CÔDO, 2013).

A mesma autora aponta os seguintes fatores como responsáveis pelo controle dos teores de componentes secundários na cachaça: as características do mosto a ser destilado, a separação das frações do destilado, o tipo, o tamanho, o material de confecção do destilador, a temperatura, o tempo da destilação e a limpeza do destilador.

Segundo Stupiello (1992) na produção de aguardente e cachaça emprega-se, basicamente, dois tipos de equipamento, o alambique de cobre (Figura 3), usado em processos de bateladas em pequenas e médias produções e a coluna de destilação de aço inox (Figura 4), usado em processo contínuo industrial e em grandes produções.

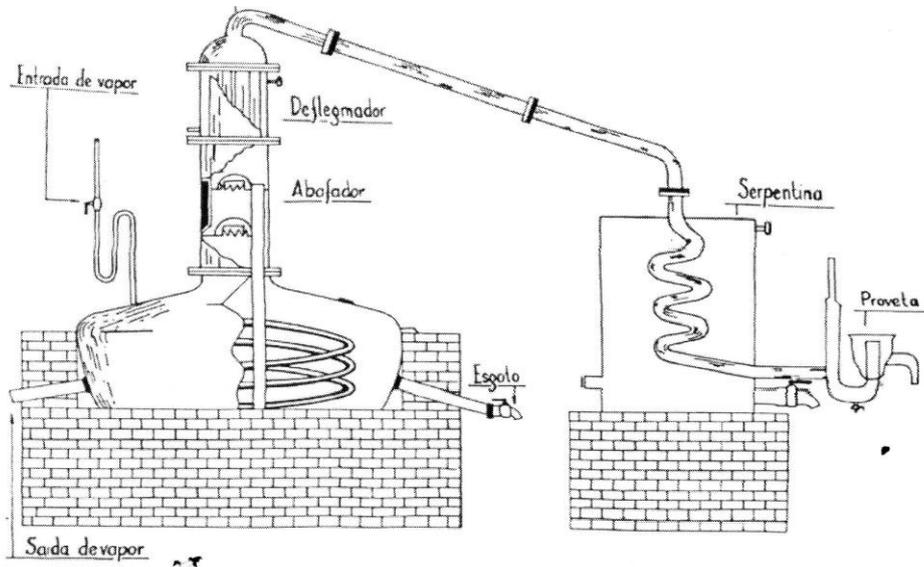


Figura 3: Representação esquemática de destilador tipo alambique de cobre (Fonte: CÔDO, 2013).

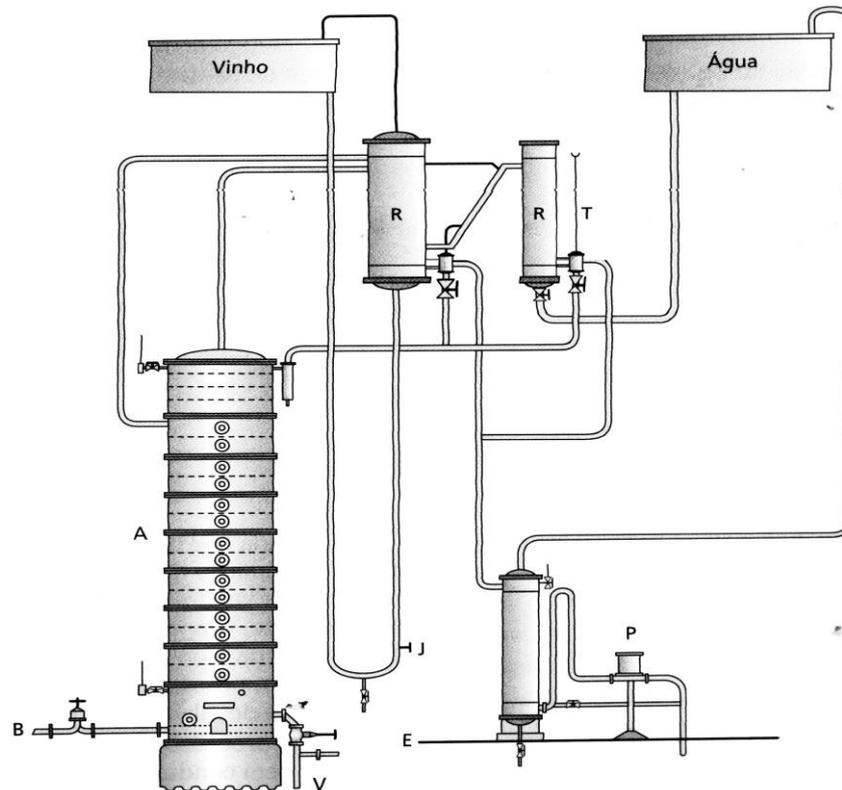


Figura 4: Representação esquemática de destilador tipo coluna de inox (Fonte: MUTTON e MUTTON, 2010).

O processo de destilação usando-se alambique de cobre baseia-se no fato de que o mosto fermentado é constituído por uma mistura de compostos quimicamente diferentes

(ponto de ebulição, massa molecular, polaridade, afinidade química, etc). É de se esperar que durante a destilação os vapores possuam composições diferentes entre o início e o término da destilação, portanto se faz necessário separar as frações do destilado que apresentam constituição ideal para a produção da bebida das demais frações. Essa ação é denominada de corte.

Os cortes nos momentos corretos da fração inicial ou “cabeça”, fração intermediária ou “coração” e a fração final ou “cauda” é fundamental para obtenção de uma bebida de qualidade superior.

Côdo (2013), aponta os seguintes critérios para os fracionamentos durante a etapa de destilação. O destilado de cabeça corresponde aos primeiros vapores e cerca de 10% do volume total do destilado e cerca de 2% do volume do mosto. Além disso, apresenta graduação alcoólica acima de 65% e por conter maior concentração de componentes secundários indesejados como metanol, acetaldeído e acetato de etila deve ser desprezada.

O destilado de coração corresponde à fração desejada do destilado e cerca de 80% do volume total destilado e 16 % do mosto. Essa fração apresenta graduação alcoólica inicial de 65% e deve ser recolhida até que o teor alcoólico do destilado que se encontra no recipiente de recolhimento atinja um grau alcoólico um pouco superior ao pré-estabelecido para o produto final.

O destilado de cauda ou água fraca corresponde a 15% do volume total do destilado e cerca de 3% do mosto. Essa fração deverá ser recolhida até o teor alcoólico da fração atingir 14%, pois a partir daí, o recolhimento de álcool do vinhoto (resíduo remanescente no alambique) não será mais economicamente viável.

Côdo (2013) apresenta as boas práticas durante a destilação recomendáveis a fim de se obter uma bebida que agrade ao paladar do consumidor sem prejudicar sua saúde:

- Controle da temperatura de destilação, não ultrapassando 90 °C;
- Destilações não muito lentas e nem muito demoradas entre 1,5 a 3 horas;
- Sedimentação ou filtração do mosto antes da destilação a fim de evitar invasão microbiana e oxidações indesejáveis;
- Destilar o mais depressa possível após encerrada a fermentação, a fim de evitar contaminação e oxidações;
- Manter o mosto fermentado em ambiente com temperatura amena;

- Não aerar o mosto fermentado, exceto em caso de odores desagradáveis ou durante a adição de produtos corretivos;
- Manter o alambique higienizado, lavando-o no início da safra e duas a três vezes por semana;
- Separar as frações desprezando a cabeça e calda.

No caso da destilação em coluna de aço, não há estratificação do destilado em frações, devido ao sistema ser contínuo, ou seja, a alimentação da coluna com vinho e a saída do destilado acontecerem simultaneamente e durante todo o processo. Outro fator importante na destilação em coluna é a quantidade de pratos teóricos que esta possui. Um alambique simples possui apenas um prato, enquanto que em colunas de baixo grau, utilizadas na produção de aguardente, o número varia de 15 a 20 pratos (CÔDO, 2013).

A Figura 5 esquematiza uma coluna de destilação empregada em processos industriais de produção de aguardentes de cana. A coluna de destilação é constituída por um cilindro de aço inox, com variações de diâmetro e altura em função da sua produtividade horária, provida internamente com bandejas que contém chaminés, calotas e sifões. O vinho é introduzido continuamente na parte superior da coluna, de onde vai descendo de bandeja em bandeja e, simultaneamente, a vaporização do álcool e dos demais compostos voláteis ocorre em virtude do aquecimento do sistema pelo vapor de água. O vinhoto se instala na base da coluna, enquanto no topo os vapores contendo álcool e as demais substâncias voláteis, que são separadas através de um condensador, ou podem sofrer ainda uma condensação parcial e retornar ao interior da coluna. O sistema pode dispor ainda de um condensador auxiliar para liquefazer os vapores que não se condensaram anteriormente. Os destilados alcoólicos provenientes dos dois condensadores passam juntos pela resfriadeira e são coletados. Após armazenado, o destilado assim obtido pode ser diluído em água, adoçado e filtrado, antes de ser engarrafado (CÔDO, 2013).

Nascimento et al (1998) evidenciou que aguardentes produzidas em destiladores de cobre apresentam maiores teores de aldeídos e menores teores de álcoois superiores e de ésteres em relação às destiladas em colunas de aço inoxidável.

3.2.4. O armazenamento e envelhecimento

Após o término da etapa de destilação obtém-se da fração coração um líquido com graduação alcoólica e qualidades sensoriais que já pode ser classificado como cachaça ou aguardente de cana e considerado pronto para o consumo.

Porém, apesar de não ser um procedimento obrigatório, o envelhecimento da bebida em recipientes de madeira promove significativa melhora nas qualidades sensoriais da bebida.

Cardello e Faria (1998) evidenciaram que o envelhecimento de aguardente de cana promove diminuição dos teores de cobre, do pH, e do teor alcoólico, além de aumento significativo na qualidade sensorial provocando aumento significativo da aceitação em relação a todos os atributos avaliados, demonstrando que a técnica de envelhecimento de aguardente proporciona a obtenção de produto de qualidade superior.

Esses resultados são confirmados por Parazzi et al (2008) que constatou que a mesma aguardente quando é armazenada em barris de madeira ou em recipientes de vidro possuíam características químicas diferenciadas, havendo variações significativas para todos os compostos analisados nas aguardentes armazenadas em recipientes de madeira com o passar do tempo. Quando armazenadas em recipientes de vidro não houve diferenças significativas, com exceção à concentração de acetato de etila.

O envelhecimento da aguardente e cachaça em tonéis de madeira permite que o álcool e a água, passem pelos interstícios e células da parede interna da madeira, através da penetração capilar e osmose, promovendo a hidrólise da hemicelulose e da lignina. Os produtos resultantes dessa hidrólise são diluídos na bebida, enriquecendo o destilado.

Entendemos que uso de técnicas de fabricação controladas em todas as etapas, aliadas a um envelhecimento bem conduzido, pode-se garantir uma bebida de qualidade superior, apta a competir, tanto no mercado interno quanto externo com as bebidas de outros países.

3.3. Composição das cachaças e aguardentes

Exceto a água e o etanol, que são os componentes majoritários das cachaças e aguardentes, todos os demais componentes são considerados secundários e estão presentes em pequenas concentrações. Uma parte desses componentes secundários são formados durante a fermentação e outra parte é incorporada à bebida durante o envelhecimento por extração da madeira ou por reações que ocorrem durante esse período.

Segundo Cardoso et al (2013) do ponto de vista sensorial, esses componentes podem ser classificados como desejáveis e não desejáveis, pois realçam o cheiro e o sabor da bebida ou depreciam o paladar e do ponto de vista da saúde do consumidor, são designadas como tóxicos e atóxicos. Porém, mesmo os componentes considerados desejáveis possuem certa toxicidade e devem ser ingeridos dentro de certos limites.

Os componentes secundários desejáveis são os ácidos, aldeídos, ésteres, álcoois superiores, enquanto que os componentes indesejáveis são furfural, carbamato de etila, butan-1-ol e butan-2-ol, metanol, cobre e chumbo.

3.3.1. Ácidos

Os ácidos carboxílicos de cadeia pequena são produtos secundários da fermentação alcoólica, sendo o ácido acético, quantitativamente o principal componente da fração ácida das bebidas alcoólicas (NYKANEM, 1986 *apud* PEREIRA, 2012).

A fermentação acética realizada por bactérias do gênero *Acetobacter* em condição de aerobiose é a principal fonte do ácido acético encontrado em cachaças. Altos níveis desse ácido podem indicar a contaminação do mosto a ser fermentado (MUTTON e MUTTON, 2010).

A presença de ácidos em pequena quantidade é de grande importância, para a qualidade da bebida, uma vez que durante sua produção os ácidos reagem com os álcoois presentes, aumentando a formação de ésteres que são responsáveis pelo aroma (PEREIRA et al, 2003)

Segundo Cardoso (2013), o ácido acético representa até 70% de todos os ácidos presentes na bebida, sendo formado pela oxidação do acetaldeído, mesmo quando a

fermentação é totalmente controlada e que, além do ácido acético e do ácido láctico, que são subprodutos normais da fermentação alcoólica, podem estar presentes em quantidades menores os ácidos butírico, propiônico e outros.

No Brasil são permitidos até 150 mg de ácidos voláteis expressos em teor de ácido acético por 100 mL de álcool anidro (BRASIL, 2005a) e diversos trabalhos têm sido realizados com a finalidade de quantificar esse componente em aguardentes e cachaças produzidas em nosso país.

Lima (2013) analisando 10 amostras de cachaças do sul de Minas Gerais, produzidas em alambique de cobre e armazenadas em diferentes madeiras encontrou o teor de ácido acético de 37,83 à 181,63 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro tendo 10 % das amostras acima do limite permitido. Analogamente Masson et al (2012) analisando 71 amostras de pequenos e médios produtores do norte e sul de Minas Gerais detectaram que 9,85 % das amostras continham um teor de acidez volátil acima do limite legal. Igualmente Vilela et al (2007) verificaram que 9,5 % de 21 amostras do sul de Minas Gerais analisadas apresentaram limites acima do permitido, chegando à 288,55 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro em uma das amostras. Resultados semelhantes foram obtidos por Miranda et al (2007) que verificou que 8,5 % de 94 amostras comerciais de aguardentes e cachaças brasileiras estavam acima do mínimo permitido, tendo detectado de 6,06 à 247,7 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro nessas amostras.

Entretanto, Schmidt et al (2009) analisando 15 amostras de 8 diferentes produtores de aguardentes de cana da região do Vale do Taquari (RS), detectou que 47% estavam irregulares em relação à acidez volátil. Resultados parecidos foram obtidos por Lelis (2006) que analisou 75 amostras produzidas nos estados de MG, SP, RJ, ES e CE, verificou que 32% amostras se encontravam acima do limite legal, detectando uma amostra com o teor de ácido acético de 677,5 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro, valor esse 450 % acima do limite legal.

O teor de ácido acético em cachaças é significativamente influenciado pela linhagem de levedura usada na fermentação (SILVA et al. 2009), pelos cortes adequados das frações do destilado, principalmente da fração cauda, onde a concentração dos ácidos voláteis aumenta significativamente e pela realização da dupla destilação que reduz consideravelmente o teor de ácidos na bebida destilada (BOSQUEIRO, 2010).

3.3.2. Aldeídos

Os aldeídos estão presentes na cachaça sendo desejáveis em pequenas quantidades em virtude de sua toxicidade. São muito voláteis, de odor penetrante que incomoda a mucosa nasal, mesmo quando em níveis dentro dos limites permitidos pela legislação. São produtos secundários formados normalmente durante a fermentação alcoólica, sendo o aldeído acético (acetaldeído ou etanal) o aldeído majoritário, constituindo mais de 90% do total de aldeídos em bebidas alcoólicas destiladas. Por ser um composto muito reativo sua concentração diminui durante o tempo de descanso e envelhecimento da bebida (CARDOSO, 2013).

Em virtude do potencial risco ao consumidor são permitidos somente até 30 mg de aldeídos expressos em teor de aldeído acético por 100 mL de álcool anidro (BRASIL, 2005a) e tem sido quantificado em diversos trabalhos.

Em relação ao teor de aldeídos totais, Caruso, Nagato e Alaburda (2008), dum total de 60 amostras, evidenciaram o alto índice de 52 % de amostras em desconformidade e Miranda et al (2007) analisaram 94 marcas de cachaças e aguardentes comercializadas no Brasil e obtiveram resultados de aldeído acético entre 2,77 e 82,47 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro, sendo que 17 % das amostras se encontravam irregulares. Schmidt et al (2009) detectou 6,7 % de amostras irregulares ao analisar 15 amostras do Vale do Taquari, enquanto que Pereira (2012) analisando 23 marcas comercializadas no Brasil e Lima (2013) analisando 10 amostras do sul de Minas não encontram nenhuma em desconformidade.

Bosqueiro (2010) verificou altas concentrações de aldeídos na fração cabeça e no início da fração coração e teor não detectável da metade em diante da fração coração e na fração cauda, isso evidencia que o corte adequado dessas frações permite a obtenção de bebidas com menor teor desse componente.

3.3.3. Ésteres

A presença de ésteres nas cachaças e aguardentes é desejável, pois dentro de certos limites são responsáveis pelo *flavour* da bebida. A quantidade e a proporção de diferentes ésteres influenciam no aroma e sabor das mesmas, porém o acetato de etila representa 80% de todos os ésteres (CARDOSO, 2013).

Os ésteres alifáticos são formados principalmente no metabolismo secundário intracelular das leveduras durante a fermentação alcoólica, outro mecanismo provável é a partir dos intermediários da síntese dos ácidos monocarboxílicos de cadeia longa (PARAZZI et al, 2008). Durante o envelhecimento, a interconversão de compostos fenólicos presentes na bebida e outros extraídos da madeira dão origem aos ésteres aromáticos (VICHI et al, 2007 *apoud* CARDOSO, 2013).

Ésteres de menor massa molecular apresentam aroma mais acentuado e cada éster possui um aroma característico. Os acetato de etila e butila apresentam aroma frutado, o acetato de isoamila e butirato de amila tem aroma de banana, já os acetatos de álcoois maiores têm aroma cítrico (NÓBREGA, 2003).

O teor máximo de ésteres totais permitidos para cachaças e aguardentes no Brasil é de 200 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro expresso em acetato de etila (BRASIL, 2005a) e diversos trabalhos tem quantificado esse importante componente secundário nas bebidas destiladas no Brasil.

Caruso, Nagato e Alaburda (2008), analisando 60 amostras, evidenciaram que 12 % estavam em desconformidade. Similarmente, Miranda et al (2007) analisando 94 amostras de cachaças e aguardentes comercializadas no Brasil evidenciou que 6,4% apresentaram um teor de ésteres acima do permitido, chegando a detectar um valor de 419 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro (a.a.) sendo mais de 100% acima do limite legal. Vilela et al (2007), Pereira (2012) e Lima (2013) analisaram respectivamente, 21, 23 e 10 amostras, todas dentro dos limites para esse parâmetro.

3.3.4. Álcoois superiores

Considera-se álcoois superiores aqueles com 3 à 5 átomos de carbono e são desejáveis nas bebidas destiladas dentro de certos limites, pois, juntamente com os

ésteres formam o *buquê* dessas bebidas, destacando-se os pentanóis (amílicos) e propanol.

No Brasil a IN nº 13 determina que os álcoois superiores, propan-1-ol, metilpropan-1-ol, 2-metil-butan-1-ol e 1-metil-butan-1-ol devem ser quantificados e suas quantidades somadas para expressar os álcoois superiores, sendo determinado $360,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ a.a. como limite máximo para esses componentes somados (BRASIL, 2005a). Essa mesma legislação, também determina que os álcoois butan-1-ol e butan-2-ol sejam quantificados separadamente atribuindo o teor de $3,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ a.a. e $10,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ a.a., respectivamente como limites máximos permitidos desses álcoois nas cachaças e aguardentes comercializadas em nosso país.

3.3.5. Carbamato de etila

O carbamato de etila (CE) é um éster etílico do ácido carbâmico, também denominado de uretana ou etiluretana, possui ponto de ebulição entre 182 à 184 °C e é muito solúvel em água, etanol e solventes orgânicos (O'NEIL, 2001).

É um contaminante orgânico indesejável em bebidas destiladas classificado em 2007 como um provável carcinógeno humano (Grupo 2A) pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (AJTONY et al, 2013).

As vias de sua formação em cachaças e aguardentes ainda não se encontram totalmente elucidados, diversos trabalhos têm mostrado a síntese de CE entre etanol e precursores nitrogenados.

Ough (1976) propôs que o carbonato de dietila, um antimicrobiano usado em vinhos na época, reage lentamente com a amônia presente no vinho gerando como produto principal o CE, a partir daí o carbonato de dietila teve seu uso proibido em alimentos. Porém, Wang (2007) mostrou que o carbonato de dietila é formado naturalmente pela reação entre a uréia presente em vinhos e o etanol da própria bebida. Zimmerli e Schlatter (1991) mostraram que CE pode ser formado em aguardentes de frutas na reação entre etanol, cianeto de hidrogênio e substâncias fotoquimicamente ativas. Bruno et al (2007) mostram que a uréia sofre decomposição térmica em temperaturas entre 60 à 100°C em meio hidroalcoólico, formando os íons cianeto e isocianato que levam a formação do CE ao reagir com o etanol do meio.

O MAPA determina em sua IN nº 13 que o limite máximo para o CE em aguardentes de cana e cachaça aqui no Brasil é de $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ e inúmeros trabalhos têm quantificado o teor de CE em aguardentes de cana e cachaça.

Lima (2013) analisando variação de luminosidade e tempo de armazenamento sobre a concentração de CE em 10 amostras do sul de Minas Gerais concluiu que esses dois fatores exerceram influência em 70% das amostras, havendo diminuição na concentração de CE em 8 amostras submetidas a ausência de luz e um aumento em 3 amostras submetidas à luz e para várias amostras nos diferentes tratamentos as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação do método. Todas as amostras apresentaram teores de CE abaixo do limite estipulado pela legislação com valores variando de <LQ até $79,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

Andrade Sobrinho et al (2009) analisando o teor de CE em 108 amostras de aguardente de cana coletadas em São Paulo evidenciou que as amostras provenientes de destilação em alambique apresentaram teor de CE inferior ao das amostras provenientes de destilação em coluna. Zacaroni et al (2011) analisaram 12 amostras do sul de Minas e todas apresentaram valores abaixo do limite máximo permitido. Pereira (2012) analisou 23 marcas de cachaças e aguardentes de consumo popular produzidas legalmente em diversas regiões do Brasil e obteve como resultado que 65,2% das amostras apresentaram teor de carbamato de etila acima do limite legal de $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ obtendo valores de 10 à $713,3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Lelis (2006) ao analisar 75 amostras do RJ, SP, MG, ES e CE evidenciou que 87% se encontravam acima do limite legal e encontrou valores de 20,1 à $948,2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

3.3.6. Metanol

O metanol, em virtude de sua alta toxicidade, é um componente secundário considerado indesejável nas bebidas destiladas, sendo considerado um contaminante orgânico. É formado a partir da degradação da pectina, um polissacarídeo presente no caldo de cana a ser fermentado, em virtude da presença de bagacilhos da cana (CARDOSO, 2013).

O principal efeito tóxico do metanol é exercido sobre o sistema nervoso central, particularmente no nervo óptico e na retina. No organismo o metanol é oxidado a ácido

fórmico e posteriormente a dióxido de carbono, provocando uma acidose grave, podendo levar ao coma e, até mesmo, à morte (MAIA, 1994).

A legislação brasileira determina o limite máximo de 20 mg.100 ml⁻¹ de a.a. desse contaminante em cachaças e aguardentes (BRASIL, 2005a). Em virtude do risco ao consumidor, esse componente tem sido avaliado em diversos trabalhos, sendo que sua presença não tem sido detectada ou valores abaixo do limite tem sido encontrados.

Lima (2013) analisando 10 amostras do sul de Minas Gerais detectou a presença de metanol em somente uma amostra no valor de 3,8 mg.100 mL⁻¹ de a.a. Já, Pereira (2012), ao analisar 23 marcas de consumo popular no Brasil, detectou a presença em todas as amostras analisadas, sendo nenhuma acima do limite máximo imposto pela legislação. Zacaroni et al (2011) ao analisar 12 amostras produzidas no sul de Minas Gerais não detectou a presença de metanol em nenhuma. Diversos trabalhos têm detectado a presença, porém abaixo dos limites legais (SCHMIDT et al, 2009; CARUSO, NAGATO e ALABURDA, 2008 e VILELA et al, 2007)

Masson et al 2007 detectaram valores bem abaixo do limite legal e não detectaram diferenças no teor de metanol de aguardentes artesanais produzidas com canas queimadas comparadas com aguardentes produzidas com canas não queimadas.

Alcarde, Souza e Belluco (2010) evidenciaram a redução dos níveis desse contaminante durante o processo de envelhecimento da bebida e Alcarde et al (2010) evidenciaram a redução do teor desse contaminante em bebidas que sofreram o processo de dupla destilação.

3.3.7. Contaminantes inorgânicos.

A fração inorgânica das aguardentes de cana e cachaças é constituída, basicamente, de íons metálicos alumínio, cobre, chumbo, arsênio, cobalto, potássio, sódio, zinco, manganês, entre outros, oriundos das etapas de produção da bebida ou provenientes do solo que foram carregados pela cana-de-açúcar (CANUTO et al, 2003).

O cobre é um contaminante inorgânico que pode estar presente em cachaças e aguardentes de cana, principalmente pela contaminação dessas bebidas com esse metal durante o processo de destilação efetuado em alambiques de cobre.

Mesmo sendo grande fonte de contaminação, os destiladores de cobre são amplamente usados pelos pequenos e médios produtores, por dois motivos principais: Primeiro, pela maleabilidade desse metal que facilita a confecção de alambiques em diversos modelos e tamanhos e, segundo, porque uma pequena quantidade do cobre da constituição do alambique são transformados durante a destilação em íons cobre II, que catalisam a oxidação do gás sulfídrico e de tióis voláteis, presentes no mosto e responsáveis por odores desagradáveis a sulfetos de cobre e dissulfetos insolúveis, que não serão carreados pelos vapores para o destilado o que contribui para melhorar o aroma da bebida (CÔDO, 2013).

O cobre é um metal importante para o organismo humano, estando distribuído praticamente em todo o organismo, sendo responsável pela ação da tirosinase, da citocromo oxidase e da ceruloplasmina. Estima-se que é necessária a ingestão de 2 à 5 mg por dia. O excesso de cobre solúvel no organismo (hipercupremia) pode ser tóxico devido à afinidade do cobre com grupos SH de muitas proteínas e enzimas, causando doenças como epilepsia, melanoma, artrite reumatóide, bem como a perda do paladar (SARGENTELLI et al, 1996).

O limite máximo do contaminante cobre em cachaças e aguardentes no Brasil é de 5 mg.L⁻¹ definido pela IN n° 13 do MAPA (BRASIL, 2005a).

França, Sá e Fiorini (2011) evidenciaram que das 8 amostras analisadas, 75% estavam com teor de cobre acima do limite legal com resultados de 3,1 até 19,9 mg.L⁻¹. Schmidt et al (2009) detectaram 40% das amostras acima do permitido com valores entre <LD até 19,71 mg.L⁻¹ ao analisarem 15 amostras do Vale do Taquari e Masson et al (2012) analisando 71 amostras de pequenos e médios produtores do norte e sul de Minas Gerais detectaram que 21% continham teor de cobre acima do limite legal e detectou valores variando de 0,12 à 19,4 mg.L⁻¹.

O capítulo 2 aborda o perfil físico-químico das cachaças e aguardentes de cana produzidos no Estado de Mato Grosso e trata-se de um artigo a ser submetido a Revista Ciência e Agrotecnologia, editada bimestralmente pela Editora da Universidade Federal de Lavras, cujas normas para publicação de artigos científicos se encontram em anexo.

REFERÊNCIAS

- AJTONY, Z.; et al. Determination of ethyl carbamate in wine by high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, Londres, v. 141, p. 1301 - 1305, 2013.
- ALCARDE, A. R.; et al. Perfil físico-químico de aguardentes de cana-de-açúcar produzida por metodologias de dupla destilação em alambique simples. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 3, p. 499 - 506, 2010.
- ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 226-232, 2010.
- ANDRADE, L. A. B. Cultura da cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. 3 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340 p.
- ANDRADE SOBRINHO, L. G.; et al. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 116 - 119, 2009.
- BOSQUEIRO, A. C. **Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples**. 2010. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005a. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 30 jun. 2005. Seção 1.
- BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Sub-chefia para Assuntos Jurídicos. Decreto nº 6.871 de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918 de 14 de junho de 1994. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 05 jun. 2009. Seção 1, p. 20.
- BRUNO, S. N. F.; VAITSMAN, D. S. KUNIGAMI, C. N.; BRASIL, M. G. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits. **Food Chemistry**, Londres, v. 104, p. 1345 - 1352, 2007.
- CANUTO, M. H.; et al. Antimony and chromium determination in Brazilian sugar cane spirit, cachaça, by electrothermal atomic absorption spectrometry using matrix matching calibration and ruthenium as permanent modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 18, p. 1404 - 1406, 2003.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 169 - 175, 1998.

CARDOSO, M. G. Análises físico-químicas de aguardente. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. 3 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340 p.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, v. 67, p. 28 - 33, 2008.

CÔDO, S. M. B. Destilação. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. 3 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Série Histórica de Produção de Cana-de-Açúcar – safras 2005/06 à 2013/14**. Brasília: 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos> Acesso em: 20 dez. 2013.

DIAS, D. R. **Elaboração de bebida fermentada a partir de frutas tropicais**. Lavras: UFLA. 2001. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, 2001.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDEL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2008. 882 p.

FRANÇA, N.; SÁ, O. R.; FIORINI, J. E. Avaliação da qualidade da cachaça artesanal produzidas no município de Passos (MG). **Ciência et Praxis**. Passos, v. 4, n. 7, p. 47 - 50, 2011.

IBRAC (Instituto Brasileiro da Cachaça). **Concurso mundial de Bruxelas**. Disponível em: <<http://www.ibraccachacas.org/index.php/noticias/213-concurso-mundial-de-bruxelas>> Acesso em: 18 set 2013.

LELIS, V. G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar**. 2006. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

LIMA, L. M. Z. **Influência da luz na composição fenólica, atividade antioxidante e concentração de carbamato de etila em aguardentes de cana/cachaças envelhecidas em diferentes madeiras**. 2012. 216 p. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras: Ed. UFLA. 2013.

LIMA, U. A. et al, Produção de etanol. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. (Ed.). **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. (Série Biotecnologia Industrial). p. 79 - 107. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

LIMA, C. **O panorama do setor da Cachaça e as oportunidades para o micro e pequeno produtor**. Porto Alegre, SEBRAE, 01 set. 2011. Reunião Nacional dos Gestores de Projetos de “Derivados de Cana”. Palestra.

MAIA, A. B. R. A. Componentes secundários da aguardente. **STAB Açúcar, álcool e subprodutos**. Piracicaba, v. 12, n. 6, p. 29 - 34, 1994.

MASSON, J.; et al. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 32, n. 3, p. 568 - 572, 2012.

MASSON, J. **Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada**. 2005. 50 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras: Ed. UFLA. 2005.

MASSON, J.; et al. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v. 31, n. 6, p. 1805 - 1810, 2007.

MIRANDA, M. B.; et al. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 897 - 901, 2007.

MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente de cana. *In*: VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia**. Cap. 12, p. 237 - 266. São Paulo: Blücher, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, 21(6): 735 - 739, 1998.

NÓBREGA, I. C. C. Análise dos compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do “*headspace*” e cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 23, n. 2, p. 210 - 216, 2003.

NYKANEM, L. Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. **American Journal of Enology and Viticulture**. Portland, v. 37, n. 1, p. 84 - 96, 1986.

O’NEIL, M. J. N. **The Meck Index**: encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13 ed. New Jersey: Merck, 2001, p. 1759.

OUGH, C. S. Ethylcarbamate in fermented beverages and foods II. Possible formation of ethylcarbamate from diethyl dicarbonate addition to wine. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. Washington, v. 2, p. 328 - 331, 1976.

PARAZZI, C.; et al. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 193 - 199, 2008.

- PEREIRA, E. V. S. **Níveis de congêneres, carbamato de etila e outros contaminantes em vodcas e cachaças de consumo popular no Brasil**. 2012. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 2012.
- PEREIRA, N. E.; et al. Compostos secundários em cachaças produzidas no estado de Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras. v. 27, n. 5, p.1068 - 1075, 2003.
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290 - 293, 1996.
- SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas); ESPM (Escola superior de propaganda e Marketing). **Cachaça Artesanal: série estudos mercadológicos 2012**. Brasília, 2013.
- SILVA, P. H. A.; et al. Avaliação cromatográfica de compostos voláteis de cachaças produzidas com leveduras de diferentes procedências. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 29, n. 1, p. 100 - 106, 2009.
- SCHWAN, R. F.; DIAS, D. R.; DIAS, W. R. Fermentação. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. Lavras: Ed. UFLA, 2013.
- SCHMIDT, L.; et al. Características físico-químicas de aguardentes produzidas artesanalmente na região do Vale do Taquari no Rio Grande do Sul. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 20, n. 4, p. 539 - 551, 2009
- SIEBALD, H. G. L.; CANUTO, M. H.; SILVA, J. B. B. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 30, n. 248, p. 55 - 59, 2009.
- STUPIELLO, J. P. Destilação do vinho. In: MUTTON, M. J. R., MUTTON, M. A. (Ed.). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, p.67 - 78, 1992.
- SORATTO, A. N.; VARVAKIS, G.; HORII, J. A certificação agregando valor à cachaça do Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 27, n. 4, p. 681 - 687, 2007.
- VICHI, S.; et al. Volatile and semi-volatile components of oak wood chips analysed by Accelerated Solvent Extraction (ASE) coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). **Food Chemistry**. London, v. 102, n. 4, p. 1260 - 1269, 2007.
- VILELA, F. J.; et al. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do Sul de Minas Gerais e de suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, p. 1089 - 1094, 2007.
- WANG, D. et al. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea. **Fuel Processing Technology**. Amsterdam, v. 88, n. 8, p. 807 - 812, 2007.

ZACARONI, L. M.; et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova** (Impresso), São Paulo, v. 34, p. 320 - 324, 2011.

ZIMMERLI, B.; SCHLATTER, J. Ethyl carbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 259, p. 325 - 350, 1991.

CAPÍTULO 2: PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE AGUARDENTES DE CANA E CACHAÇAS PRODUZIDAS EM MATO GROSSO-BRASIL

Jandinei Martins dos Santos

José Masson

Vinicius Lorena Néia de Oliveira

ABSTRACT

The cachaça and cane spirits are distilled spirits greatly appreciated in Brazil and in the world for its characteristic aroma. Because of the characteristics of the production process, especially during fermentation, distillation and aging may differ in their chemical composition, the monitoring of these components is necessary. The aim of this study is to evaluate the physical-chemical profile of samples of sugarcane spirits and cachaça produced in the State of Mato Grosso-Brazil. Levels of congeners and contaminants of 33 samples of cachaça and 8 samples of sugarcane spirits were evaluated. Analyses of actual alcohol content, total solids, volatile acidity, total esters, total aldehydes were made according to the parameters established by the Operational Manual and Drinks Vinegar of Agriculture Defense Department, Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. The dosage of higher alcohols was performed by GC-MS, ethyl carbamate by HPLC and copper and lead in FAA. Of the samples analyzed, 78% disagree with at least one of the Identity and Quality Standards established by Brazilian legislation. The actual alcohol content level was the parameter that had the largest number of samples in disagreement. These results show that most producers need to improve its production process, in order to bring your drink to legal standards.

INDEX TERMS: sugarcane, alcoholic beverages, congeners, ethyl carbamate

RESUMO

A cachaça e a aguardente de cana são bebidas alcoólicas destiladas muito apreciadas no Brasil e no mundo pelo seu aroma e sabor característico. Em virtude das características do processo produtivo, principalmente durante a fermentação, destilação e envelhecimento podem apresentar diferenças em sua composição química, sendo necessário o monitoramento desses componentes. O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade de aguardentes de cana e cachaças produzidas no Estado de Mato Grosso. Foram avaliados os teores dos componentes secundários e dos contaminantes de 33 amostras de cachaça e de 8 aguardentes de cana. As análises de grau alcoólico real, extrato seco total, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais foram feitas segundo os parâmetros estabelecidos pelo Manual Operacional de Bebidas e Vinagres da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. A dosagem de álcoois superiores foi feita por CG-EM, carbamato de etila por CLAE e cobre e chumbo por AAC. Das amostras analisadas, 78% estão em desacordo com pelo menos um dos Padrões de Identidade e Qualidade estabelecidos pela legislação brasileira. O teor de grau alcoólico real foi o parâmetro que apresentou o maior número de amostras em desconformidade. Esses resultados mostram que a maioria dos produtores necessitam aprimorar seu processo produtivo, a fim de adequar sua bebida aos padrões legais.

TERMOS PARA INDEXAÇÃO: cana-de-açúcar, bebida alcoólica, congêneres, carbamato de etila

INTRODUÇÃO

A cachaça é uma aguardente de cana genuinamente brasileira e sua história se mistura à história da cana-de-açúcar em nosso país. Sendo produzida desde a introdução das primeiras mudas de cana-de-açúcar, no início da colonização do Brasil. Para a produção do açúcar, a garapa era fervida até tornar-se um caldo grosso, denominado de cagaça ou cachaza, que fermentava, acidentalmente, quando deixada de um dia para outro. A destilação desse fermentado resultava em um líquido incolor, transparente, brilhante e ardente que prontamente recebeu o nome de *água ardente* ou aguardente (MUTTON & MUTTON, 2010).

O mercado de bebidas alcoólicas no Brasil é representado por bebidas destiladas como cachaça, whisky e vodca e fermentadas como cerveja e vinho. A produção nacional é de 14,9 bilhões de litros. A maior participação é da cerveja (88,9%), seguida pelos destilados (7,5%). A cachaça ocupa a segunda opção entre as bebidas mais consumidas no País. Considerando-se as bebidas destiladas, em volume, a cachaça ocupa a primeira posição no Brasil, representando mais de 81% do consumo de bebidas destiladas no Brasil em 2011 (SEBRAE, 2013). Estima-se que são produzidos cerca de 1,2 bilhões de litros por ano gerando quase 600 mil empregos diretos e indiretos e que, em 2011 o setor movimentou cerca de US\$ 515 milhões, demonstrando a importância econômica e social dessa bebida em nosso país (SEBRAE, 2012).

A princípio era uma bebida consumida pela população de mais baixa renda, hoje, porém alcançou *status* de bebida nobre sendo consumida em todos os níveis sociais e destacando-se internacionalmente. O que pode ser evidenciado com o recebimento por uma cachaça brasileira da medalha Duplo Ouro no Concurso Mundial de Destilados de

Bruxelas, o *Spirit Selection* 2013, promovido em Taiwan, concorrendo com 500 destilados de todo o mundo (IBRAC, 2014). Essa mudança no perfil do consumidor pode ser entendida como resultado de diversas ações desenvolvidas nas últimas décadas pelo Poder Público juntamente com o setor produtivo, com a finalidade de regulamentar a produção, aliado aos avanços nas técnicas agrícolas e de produção e a pesquisa que vem contribuindo para a produção de uma bebida de melhor qualidade.

O estado de Mato Grosso localizado na região Centro-oeste do Brasil é reconhecido mundialmente por ser o Estado do Pantanal Brasileiro sendo formado por três biomas, o Pantanal, o Cerrado e a Floresta Amazônica e tem no agronegócio uma de suas principais fontes de rendas. Na produção agrícola, Mato Grosso tem sido nos últimos anos o maior produtor nacional de grãos com destaque para a soja e milho. Com uma produção estimada em cerca de 16 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2013/14 (CONAB, 2013), verifica-se que Mato Grosso possui condições favoráveis para o desenvolvimento dessa cultura o que o coloca como um grande potencial para produção de aguardentes de cana e cachaças.

Porém, o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC) aponta alguns dos principais problemas que o setor ainda precisa superar, tais como, alta produção informal, falta de treinamento do pessoal envolvido nas diversas etapas do processo, elevada carga tributária, marketing pouco atraente, falta de manuais de Boas Práticas de Fabricação (BPF) e carência de informações sobre o setor e sobre a qualidade do produto.

Primando pela qualidade dessas bebidas, bem como zelando pela segurança de seus consumidores, a Instrução Normativa nº 13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabeleceu o Regulamento Técnico para Fixação dos

Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) para aguardente de cana e para cachaça (BRASIL, 2005a).

Além da água e do etanol que são os componentes majoritários, as cachaças e aguardentes são constituídas por uma série de outras substâncias denominadas de componentes secundários que estão presentes em pequenas concentrações.

Segundo Cardoso (2013) do ponto de vista sensorial, esses componentes podem ser classificados como desejáveis e não desejáveis, pois realçam o cheiro e o sabor da bebida ou depreciam o paladar e do ponto de vista da saúde do consumidor, são designadas como tóxicos e atóxicos. Os componentes secundários desejáveis são os ácidos, aldeídos, ésteres, álcoois superiores e furfural enquanto que os componentes indesejáveis são carbamato de etila, butan-1-ol e butan-2-ol, metanol, cobre e chumbo.

A maioria desses componentes secundários são formados principalmente durante a fermentação (DIAS, 2001) e outra parte é incorporada à bebida durante a etapa de envelhecimento por extração da madeira ou por reações que ocorrem durante esse período (Cardello e Faria, 1998 e Parazzi et al, 2008). Durante os processos de destilação e envelhecimento esses componentes secundários presentes no mosto fermentado ou vinho podem ter suas concentrações aumentadas ou diminuídas na bebida (CÔDO, 2013).

Nascimento et al (1998) evidenciou que aguardentes produzidas em destiladores de cobre apresentam maiores teores de aldeídos e menores teores de álcoois superiores e de ésteres em relação às destiladas em colunas de aço inoxidável.

Masson et al (2007) verificou uma maior concentração de furfural em cachaças produzidas de cana queimada quando comparado com cachaças produzidas de cana não queimada.

Como visto, vários fatores afetam o teor dos componentes secundários nas cachaças e aguardentes de cana acarretando assim numa vasta gama de composições dessas bebidas. Isso altera significativamente o *buquê* das bebidas, diferenciando consideravelmente o sabor e a qualidade das diversas marcas existentes no mercado.

Poucos são os dados referentes à qualidade da cachaça e aguardente de cana produzidas em Mato Grosso, portanto esse trabalho objetiva avaliar o perfil físico-químico dessas bebidas produzidas nesse Estado.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras foram produzidas no Estado de Mato Grosso, em todas as etapas do processo, desde o plantio da cana-de-açúcar até o envasamento. Para efetuar as coletas foi necessário, inicialmente, identificar os produtores de aguardentes e cachaças do Estado de Mato Grosso, solicitando seus endereços à vários órgãos envolvidos nesse ramo de atividade.

Após identificação de alguns produtores, os mesmos foram visitados e lhes foi apresentado o projeto e feito o convite a participarem. Havendo interesse por parte do produtor foi aplicado um questionário (Anexo 1) a fim de levantar os dados referentes à produção e foram coletados 2 litros de cada marca como amostras para as análises. Durante a etapa de visitação aos produtores inicialmente, identificados muitos outros produtores foram sendo localizados e incluídos na pesquisa.

Todas as amostras devidamente identificadas, foram lacradas e armazenadas sob refrigeração e ao abrigo de luz até a realização das análises.

Métodos

As análises de grau alcoólico real, acidez volátil, extrato seco, ésteres totais e aldeídos totais foram realizadas no Laboratório de Bromatologia do Instituto Federal de Mato Grosso, Campus Cuiabá Bela Vista. A determinação da concentração de cobre foram realizadas no Laboratório de Análise de Contaminantes Inorgânicos do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso (LACI/DQI/UFMT). A avaliação de carbamato de etila e álcoois superiores foram realizadas no Laboratório de Análises Físico-Químicas de Aguardente do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras(LAFQA/DQI-UFLA).

As análises de grau alcoólico real, extrato seco total, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais foram feitas segundo os parâmetros estabelecidos pelo Manual Operacional de Bebidas e Vinagres (MOBV) (BRASIL, 2005b) anexo à Instrução Normativa nº 24 de 08 de setembro de 2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Para a determinação do teor alcoólico, álcoois superiores, aldeídos e ésteres, as amostras foram redestiladas em triplicata, sendo o redestilado acondicionado em frasco âmbar hermeticamente fechado e mantido sob refrigeração.

Os álcoois superiores propano-1-ol, butano-1-ol, 2-metilpropano-1-ol e 3-metilpentano-1-ol foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa em cromatógrafo Shimadzu CG 17A com injeção manual, detecção por ionização de chama (FID), coluna DB-WAX, fase estacionária polietileno glicol (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm). A temperatura foi de 150°C para o injetor e o detector. O programa de temperatura utilizado foi de 60°C (2,5 min), subindo 2°C min⁻¹ 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 gases utilizados foram:

para arraste o nitrogênio e para a formação de chama, o hidrogênio e ar sintético, todos com pressão de 3 kgf.cm^{-2} . O fluxo de coluna foi de $1,38 \text{ mL min}^{-1}$, a pressão 14,9 psi e a velocidade linear foi de $32,73 \text{ cm s}^{-1}$. Os padrões utilizados foram das marcas Merck[®] para o propanol, butanol, 3-metilbutan-1-ol e pentanol e Supelco[®] para o 2-metilpropan-1-ol. Curvas analíticas foram construídas por meio da área do cromatograma versus a concentração do analito para a determinação da concentração do analito nas amostras e dos parâmetros instrumentais.

O MOBV não define nenhuma metodologia para determinação de CE em bebidas destiladas. O método utilizado nesse trabalho para quantificação de CE consiste da derivação prévia, para posterior análise por CLAE, conforme metodologia validada por Anjos et al (2011). Os teores de CE são expressos em micrograma de carbamato de etila por litro de bebida ou simplesmente $\mu\text{g/L}$.

As separações cromatográficas por CLAE foram feitas empregando-se um cromatógrafo a líquido modelo UFLC Shimadzu, equipado com duas bombas de alta pressão modelo LC-6AD, dois detectores, arranjo de diodos (DAD) modelo SPD-M20A e fluorescência (FLD) modelo RF-10AXL equipado com coluna Agilent–Zorbax Eclipse AAA-C18 (150 mm x 4,6 mm com partículas esféricas de $5\mu\text{m}$) e uma pré-coluna Agilent–Zorbax Eclipse AAA (12,5 x 4,6 mm, $5\mu\text{m}$). Foi utilizado padrão de carbamato de etila 97%, xantidrol (9-hidroxixanteno) 99% e carbamato de etila 99% da Acros Organics[®]. Os solventes utilizados na fase móvel foram acetonitrila e metanol (J. Baker[®]) de grau cromatográfico, filtrados em membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com especificações de 45 mm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de tamanho de poro (Millipore[®]).

Para a determinação do teor de cobre, utilizou-se a metodologia validada por Catarino, Pinto e Curvelo-Garcia (2003), e aplicada por Masson (2007) e Garbin, Bogusz Junior e Montano (2005) com algumas modificações. As amostras foram diluídas à 50% com água destilada e as leituras realizadas em triplicatas. A quantificação do teor de cobre presente nas amostras feita em espectrômetro de absorção atômica em chama de marca VARIAN[®], modelo SpectrAA 220, usando chama de ar/acetileno, lâmpada de cátodo oco VARIAN[®], corrente de 7 mA e comprimento de onda de 324,8 nm, com abertura da fenda regulada para 0,5 nm e taxa de aspiração de 2,1 mL/min. Uma curva analítica foi construída no intervalo de concentração de 0,0 à 10,0 mg/L de Cu²⁺ a partir das sucessivas diluições de uma solução padrão estoque de concentração 1000 mg/L, marca Spec Sol[®] para a determinação da concentração dos analitos e dos parâmetros instrumentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostragem

Foram coletadas 41 amostras de cachaças e aguardentes de cana distribuídas em 23 municípios de Mato Grosso (Figura 1), produzidas por 22 produtores e 8 padronizadores, sendo: 56,1% cachaças de alambique, 24,3% cachaças de coluna, 9,8% aguardentes de cana de alambique e 9,8% aguardentes de cana de coluna.

A maioria são produtores de pequeno porte e trabalham na informalidade, com produção em pequenos alambiques e com um volume de produção variando entre 3 a 30 mil litros por ano. Foram detectados três produtores industriais devidamente registrados no MAPA com uma produção de 100 mil L/ano, 300 mil L/ano e de 4 milhões L/ano, respectivamente. Todos os padronizadores e envasadores visitados adquirem quase a

totalidade do destilado a ser padronizado desses três produtores industriais. Mesmo sem dados oficiais e baseando-se na informação dos próprios produtores, estima-se uma produção de cerca de 5 milhões de litros de cachaça e aguardente de cana por ano no estado de Mato Grosso. Desse total, somente cerca de 50 mil litros são envelhecidas em tonéis de madeira.



Figura 1: Locais das coletas das amostras

Todos os produtores foram favoráveis à participação na pesquisa e quase todos nos informaram que seria a primeira vez em que a bebida por ele produzida seria submetida à análises físico-químicas.

Perfil físico-químico

A graduação alcoólica obtida nas amostras variou de 23,93 a 54,63% (v/v) à 20°C (Figura 2), evidenciando que 18 amostras, representando 43,9% do total, apresentaram graduação alcoólica fora do padrão estabelecido pela legislação, sendo 17 amostras abaixo do limite mínimo de 38% (v/v) à 20°C para cachaças e aguardentes e somente 1 amostra de cachaça com teor alcoólico acima do máximo permitido de 48% (v/v) à 20°C para cachaças e 54% (v/v) à 20°C para aguardentes.

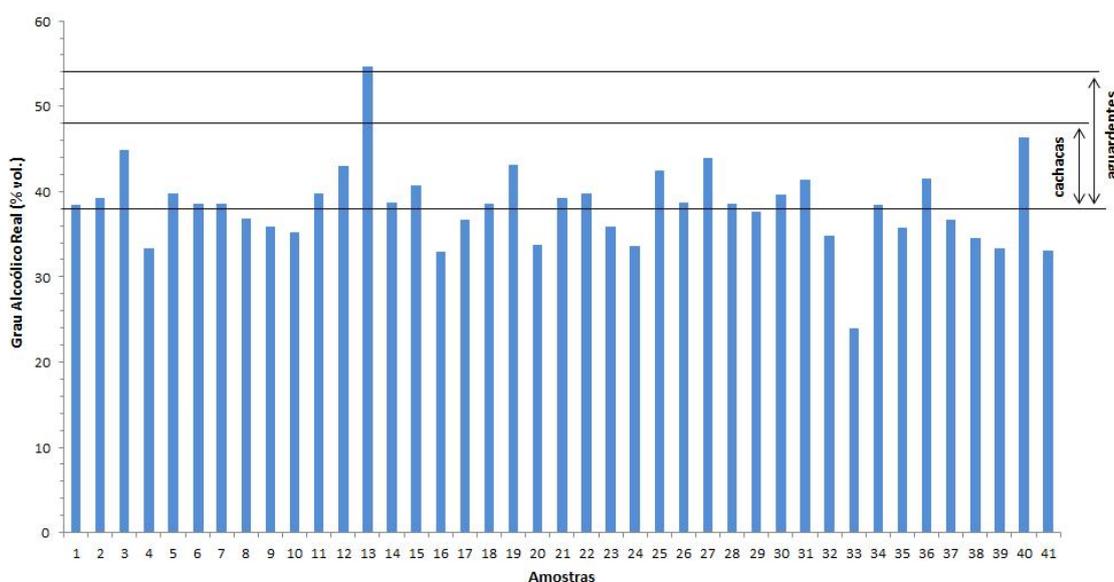


Figura 2: Resultados das análises do grau alcoólico real

Masson et al (2012) analisando 71 amostras do norte e sul de Minas Gerais de pequenos e médios produtores evidenciou que 21% se encontravam abaixo do limite mínimo. Zacaroni et al (2011) e França, Sá e Fiorini (2011) detectaram 25% das amostras abaixo do limite mínimo, analisando respectivamente 12 amostras de cachaças do sul de Minas e 8 amostras de cachaças do município de Passos-MG. Lelis (2006) ao analisar 75 amostras de cachaças de cinco estados brasileiros detectou que 21,3%

estavam abaixo do limite e 3,2% acima do limite. Lima (2013) e Pereira (2012) detectaram 10% e 4,3%, respectivamente, de amostras em desconformidade em relação a esse parâmetro.

O alto índice de amostras em desconformidade pode ser explicado por vários fatores, tais como: corte incorreto das frações durante a destilação, demora para destilação depois de encerrado a fermentação, perdas durante o armazenamento e envelhecimento ou pelo próprio consumo do etanol nas reações de esterificação com os ácidos presentes na bebida durante a armazenagem (MIRANDA et al, 2008), porém um fator que chamou a atenção foi o fato de alguns produtores terem informado que produzem uma bebida “mais fraca”, ou seja, com grau alcoólico mais baixo, pois é assim que seus clientes preferem.

Os resultados obtidos para o teor de extrato seco variaram entre 0,00 à 2,03 g/L para amostras não adoçadas e entre 6,32 à 15,67 g/L para amostras adoçadas (Figura 3), o que evidencia que todas as amostras se encontram dentro dos limites legais que são até 6,0 g/L para cachaças e aguardentes não adoçadas e superior à 6,0 e inferior à 30,0 g/L para cachaças e aguardentes adoçadas. Também não foram encontradas amostras em desconformidade para esse parâmetro nos trabalhos de Lima (2013) e Silva et al (2012).

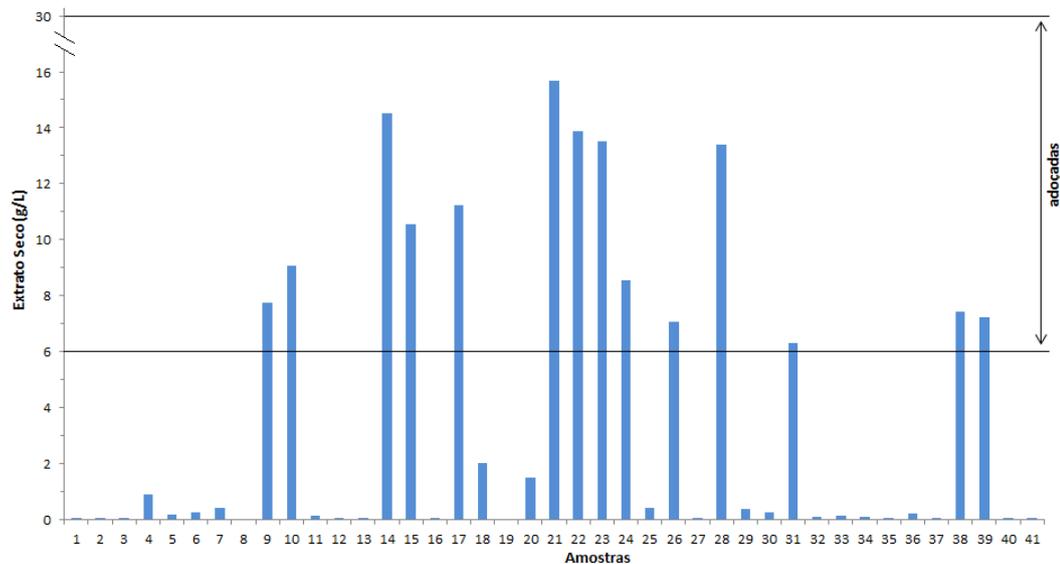


Figura 3: Resultados das análises do extrato seco

Para acidez volátil, os valores variaram entre 9,46 à 599,46 mg/100 mL a.a. (Figura 4) e verifica-se que 5 amostras, ou seja, 12,2% do total apresentaram teor de acidez acima do limite máximo previsto pela legislação que é de 150,0 mg/100 mL a.a. Vale destacar que a amostra 16 apresentou um valor cerca de 400% acima do limite legal e que durante a etapa de amostragem o próprio produtor dessa amostra evidenciou que estava tendo dificuldades na produção e demonstrou interesse em participar de algum curso de qualificação para a produção de cachaça.

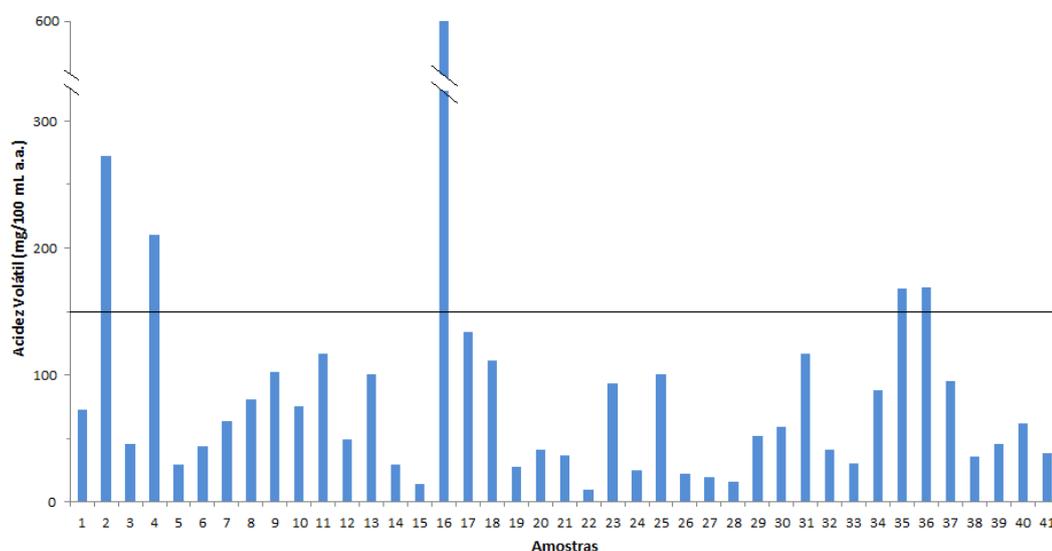


Figura 4: Resultados das análises da acidez volátil

A grande variação encontrada nas amostras analisadas nesse trabalho em relação a esse parâmetro evidencia a falta de padronização na produção dessas bebidas no Estado de Mato Grosso.

Em relação ao teor de ésteres totais os valores obtidos variaram entre 6,65 à 205,54 mg/100 mL a.a., sendo que somente uma amostra apresentou valor acima do máximo permitido que é de 200 mg/100 mL a.a. (Figura 5). Lima (2013), Pereira (2012) e Vilela et al (2007) não detectaram nenhuma amostra em desconformidade em relação a esse parâmetro. Schmidt et al (2009) detectaram somente uma amostra com teor de ésteres totais acima do permitido, porém, Caruso, Nagato e Alaburda (2008) analisando 60 amostras de cachaças adquiridas no comércio da cidade de São Paulo produzidas em cinco estados do Brasil detectaram 12% das amostras em desconformidade, com o teor de ésteres totais acima dos 200 mg/100 mL a.a. definidos pela legislação vigente (BRASIL, 2005a).

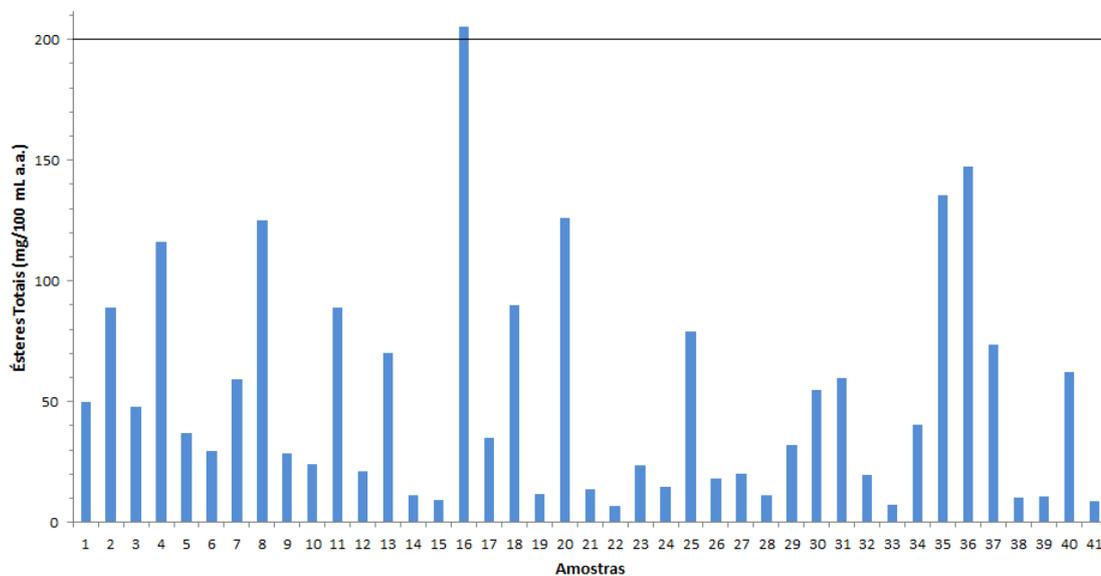


Figura 5: Resultados das análises de ésteres totais

A análise de aldeídos totais mostrou que somente duas amostras, ou seja, 4,9% das amostras apresentaram teor acima dos 30 mg/100 mL a.a. (Figura 6), definidos pela legislação vigente e os valores variaram entre 2,05 e 55,60 mg/100 mL a.a. Caruso, Nagato e Alaburda (2008) evidenciaram 52% de amostras acima do limite legal e Miranda et al detectaram 17% acima do limite. Já Schmidt et al (2009) detectou 6,7% das amostras acima do limite enquanto que Lima (2013) e Pereira (2012) não detectaram nenhuma amostra em desconformidade em relação a esse parâmetro.

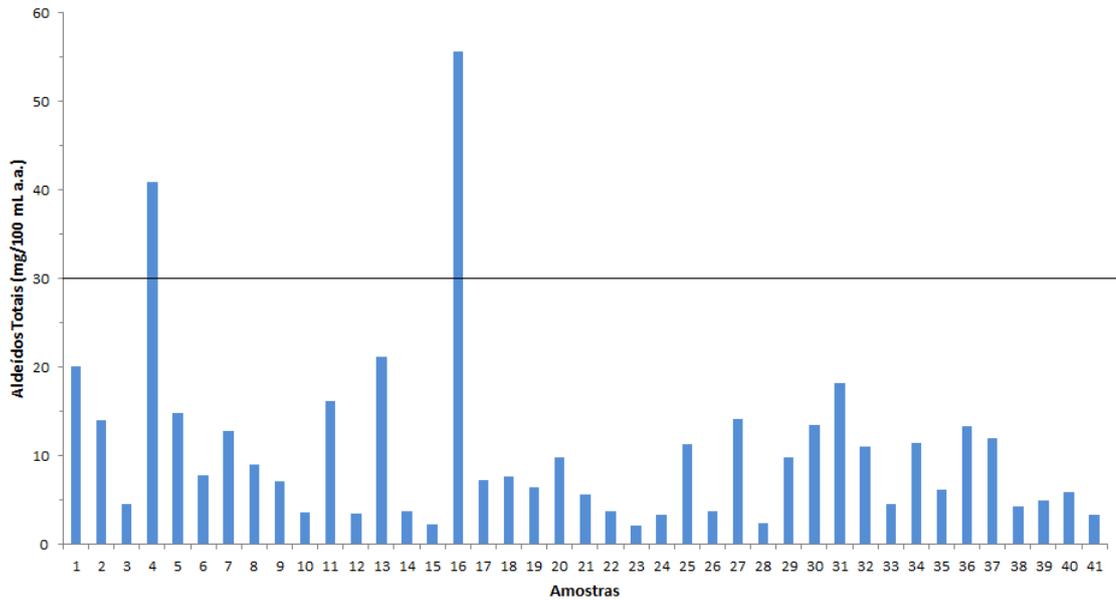


Figura 6: Resultados das análises de aldeídos totais

A determinação do teor de álcoois superiores, que consiste na soma dos álcoois isobutílico (2-metilpropanol), isoamílicos (2-metilbutan-1-ol e 3-metilbutan-1-ol) e n-propílico (propan-1-ol), evidenciou que os valores variaram entre 48,23 e 506,59 mg/100 mL a.a. e 5 amostras, 12,2% do total amostrado ultrapassaram o valor máximo permitido de 360 mg/100 mL a.a. (Figura 7).

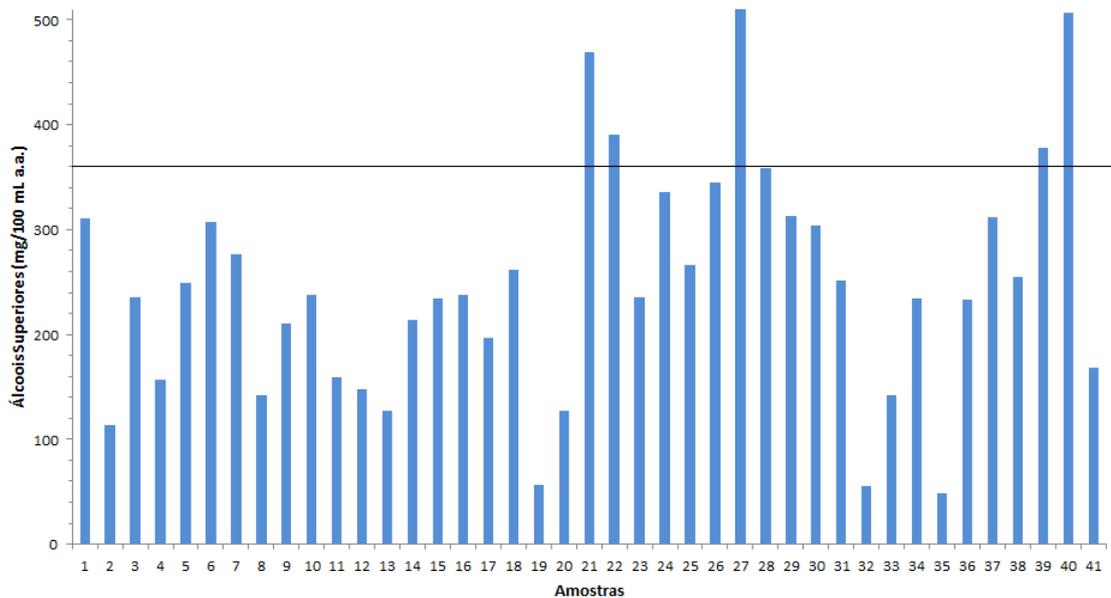


Figura 7: Resultados das análises de álcoois superiores.

A IN 13 de 2005 do MAPA determina que os teores de acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais, álcoois superiores e furfural devem ser somados para se obter o coeficiente de congêneres e determina que a soma desses congêneres deverá estar entre 200 à 650 mg/100 mL a.a. Para as 41 amostras analisadas, obteve-se valores entre 101,91 e 1098,39 mg/100 mL a.a., sendo que 90,2% das amostras se encontravam dentro dos padrões, 3 amostras apresentaram valores abaixo do mínimo permitido e somente uma amostra apresentou valor acima do máximo definido por lei.

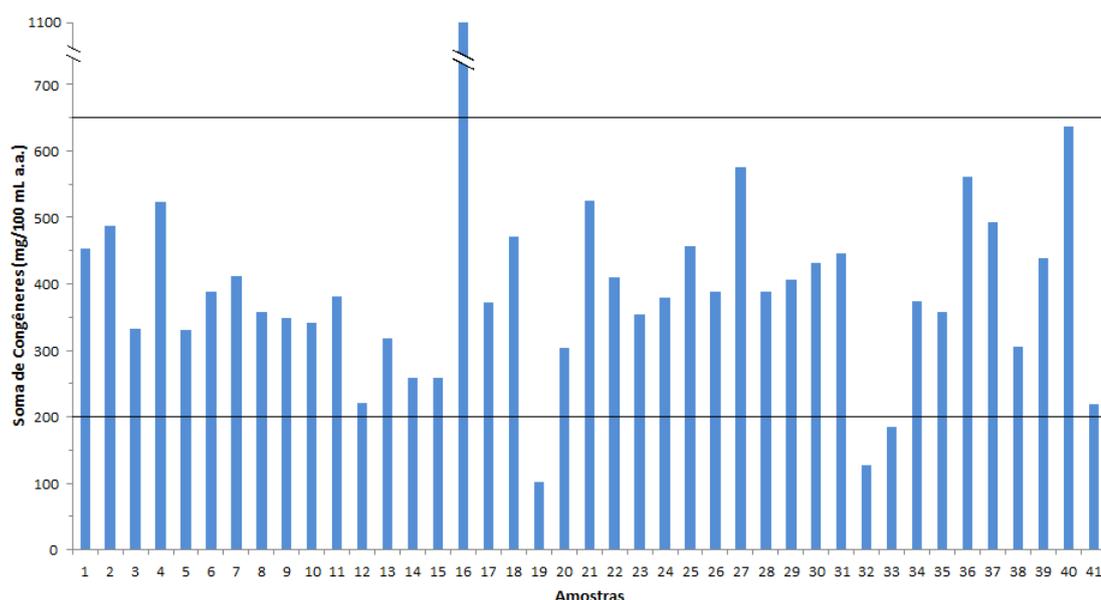


Figura 8: Resultados das somas de congêneres.

Resultados das determinações de contaminantes.

Os resultados obtidos na determinação de carbamato de etila (Figura 9) evidenciou que somente duas amostras (4,9%) ultrapassaram o limite máximo permitido pela legislação para esse contaminante. Ambas amostras pertencentes a um mesmo produtor, sendo uma não envelhecida e outra envelhecida com valores de 171,2 e 159,6 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. As demais, apresentaram resultados variando entre $\leq\text{LQ}$ à 171,2 $\mu\text{g/L}$.

As análises dos teores de cobre evidenciaram que nove amostras (22,0%) apresentaram teor desse metal acima dos 5,0 mg/L determinado pela legislação com resultados variando entre \leq LD à 14,2 mg/L. Dessas nove amostras fora do padrão legal, sete são produzidas em alambiques de cobre, uma produzida em coluna com serpentina de cobre e uma produzida por padronizador.

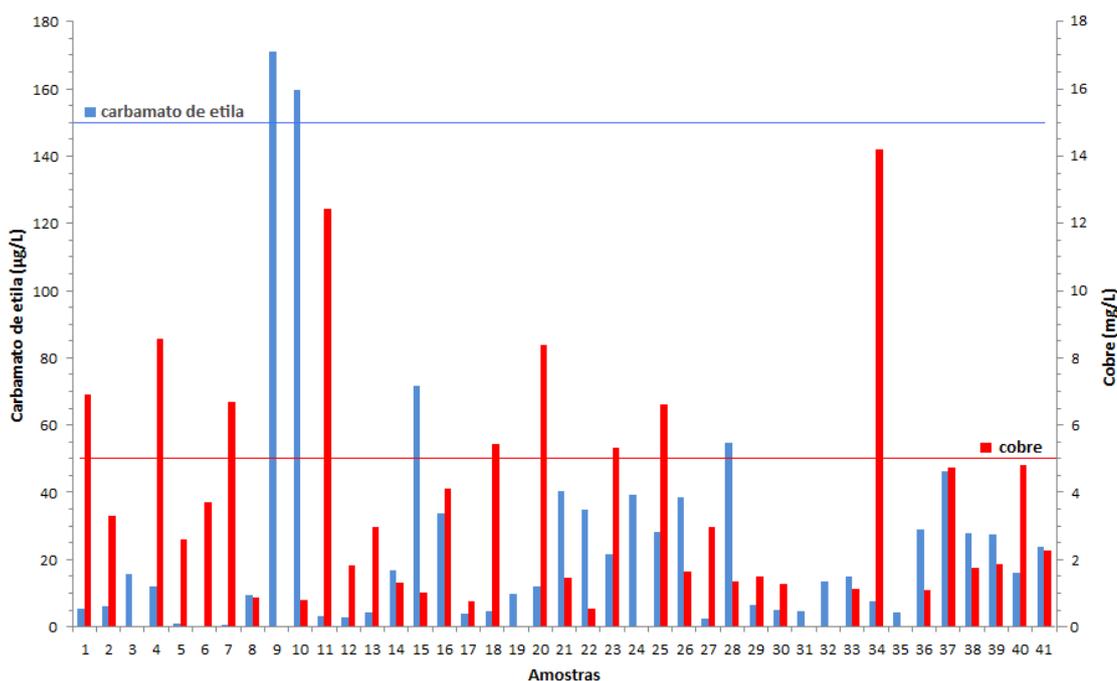


Figura 9: Resultados das análises de carbamato de etila e cobre

O contaminante butan-1-ol foi detectado em três amostras (Figura 10) com valores duas a três vezes maiores que o limite máximo permitido de 3,0 mg/100 mL a.a. e nas demais amostras não foi detectado a presença desse contaminante.

Em relação ao butan-2-ol, foi detectada sua presença em sete amostras (17,1%), conforme Figura 11, com valores excedendo o limite máximo de 10 mg/100 mL a.a. e nas demais não foi detectada a presença desse álcool.

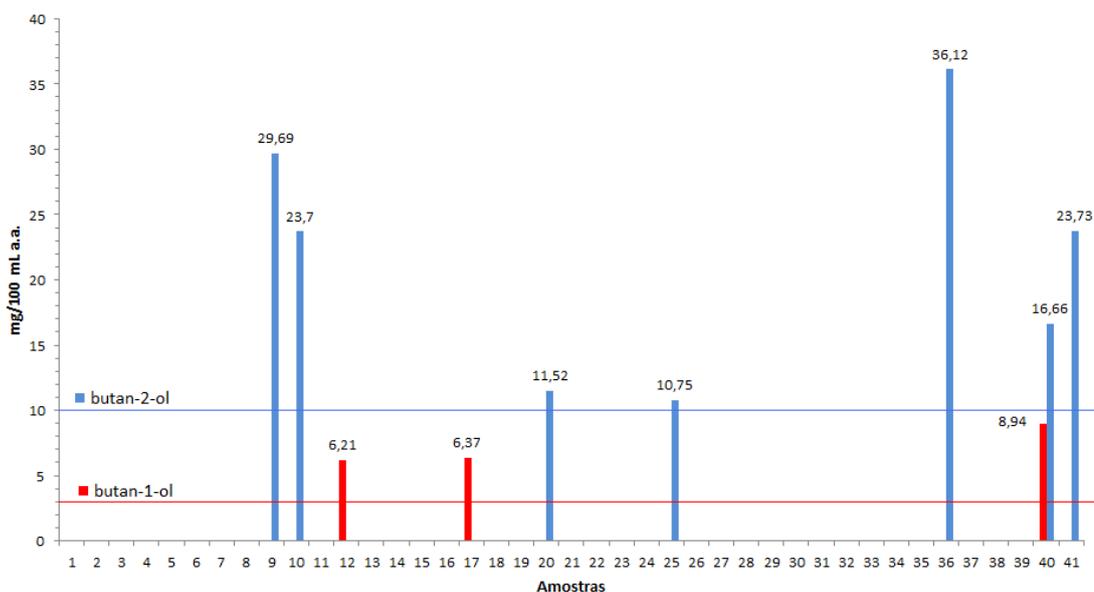


Figura 10: Resultados das análises dos álcoois butan-1-ol e butan-2-ol.

CONCLUSÃO

Os resultados das análises físico-químicas evidenciaram que 43,9% das amostras apresentaram graduação alcoólica fora dos padrões estabelecidos pela legislação e que nenhuma amostra estava em desacordo em relação ao teor de extrato seco. Em relação à acidez volátil e ao teor de álcoois superiores, 12,2% das amostras apresentaram um teor acima dos limites legais. Somente uma amostra apresentou um teor de ésteres acima dos limites legais e somente duas em relação ao teor de aldeídos e 9,8% das amostras apresentaram a soma de congêneres acima do máximo permitido.

Em relação aos contaminantes, verificou-se que 4,9% apresentaram um teor de carbamato de etila acima do padrão e 7,31% e 14,6%, respectivamente, apresentaram um teor de butan-1-ol e butan-2-ol acima dos limites legais. Já, em relação ao teor de cobre, 22% das amostras apresentaram teor acima dos 5 mg/L que é o limite máximo permitido no Brasil.

Aproximadamente 78% das amostras analisadas nesse trabalho estão em desacordo com pelo menos um dos Padrões de Identidade e Qualidade estabelecidos pela legislação brasileira.

Apesar do potencial canavieiro, o Estado de Mato Grosso apresenta uma pequena produção de aguardente de cana e cachaça de aproximadamente 5 milhões de litros por ano, produzidos por cerca de 22 produtores e 8 padronizadores.

Esses resultados mostram que a maioria dos produtores necessitam aprimorar seu processo produtivo a fim de adequar sua bebida aos padrões legais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMAT/CNPQ pelo apoio financeiro a esse projeto.

REFERÊNCIAS

ANJOS, J. P.; et al. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp) e recipiente de vidro. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 5, p. 874 - 878, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005a. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 30 jun. 2005. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação Geral de Apoio Laboratorial. **Manual Operacional de Bebidas e Vinagre**. Manual Operacional. Brasília, 2005b. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/animal/laboratorios/publicacoes>> Acesso em: 02 abr. 2012.

CARDOSO, M. G. Análises físico-químicas de aguardente. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. 3ª ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340 p.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, v. 67, p. 28 - 33, 2008.

CATARINO, S.; PINTO, D.; CURVELO-GARCIA, A.S. Validação e comparação de métodos de análise em espectrofotometria de absorção atômica com chama para doseamento de cobre e ferro em vinhos e aguardentes. **Ciência Técnica Vitivinícola**, Dois Portos, v. 18, n. 2, 2003.

CÔDO, S. M. B. Destilação. In: CARDOSO, M. G. et al. **Produção de aguardente-de-cana**. 3 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340 p.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira:** cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto 2013. Brasília: CONAB, 2013.

DIAS, D. R. **Elaboração de bebida fermentada a partir de frutas tropicais.** Lavras: UFLA. 2001. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, 2001.

FRANÇA, N.; SÁ, O. R.; FIORINI, J. E. Avaliação da qualidade da cachaça artesanal produzidas no município de Passos (MG). **Ciência et Praxis.** v. 4, n. 7, p. 47 - 50, 2011.

GARBIN, R.; BOGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural,** Santa Maria, v. 35, n. 6, p. 1436 - 1440, nov-dez, 2005

IBGE - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da produção Agrícola:** pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil 2013. Rio de Janeiro: IBGE, 2013.

IBRAC - Instituto Brasileiro da Cachaça. Disponível em: <http://www.ibraccachacas.org/index.php/noticias/282-sindbebi-e-apacerj-comemoram-dia-nacional-da-cachaca> (acessado em 18 jan 2014).

LELIS, V. G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar.** 2006. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

LIMA, L. M. Z. **Influência da luz na composição fenólica, atividade antioxidante e concentração de carbamato de etila em aguardentes de cana/cachaças envelhecidas em diferentes madeiras.** 2012. 216 p. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras: Ed. UFLA. 2013.

MASSON, J.; et al. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** Campinas, v. 32, n. 3, p. 568 - 572, 2012.

MASSON, J.; et al. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia.** Lavras, v. 31, n. 6, p. 1805 - 1810, 2007.

MIRANDA, M. B.; et al. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** Campinas, v. 28 (Supl.), p. 84 - 89, 2008.

MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente de cana. *In:* VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia.** São Paulo: Blücher, 2010. p. 237 - 266.

NASCIMENTO, R. F.; et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 6, p. 735 - 739, 1998.

PEREIRA, E. V. S. **Níveis de congêneres, carbamato de etila e outros contaminantes em vodcas e cachaças de consumo popular no Brasil**. 2012. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 2012.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas; Escola superior de propaganda e Marketing (ESPM). **Estudo de mercado SEBRAE/ESPM: Cachaça Artesanal**. Brasília: SEBRAE, 2013.

SCHMIDT, L.; et al. Características físico-químicas de aguardentes produzidas artesanalmente na região do Vale do Taquari no Rio Grande do Sul. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 20, n. 4, p. 539 - 551, 2009.

SILVA, M. V.; et al. Caracterização físico-química de aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas na região sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, v. 14, n. 2, p. 197 - 202, 2012.

VILELA, F. J.; et al. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do Sul de Minas Gerais e de suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, p. 1089 - 1094, 2007.

ZACARONI, L. M.; et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova** (Impresso), São Paulo, v. 34, p. 320 - 324, 2011.

ANEXOS

Tabela 3: Código, município, classificação da bebida, tipo de produção e envelhecimento das amostras.

Amostra	Município	Classificação da bebida	Tipo de produção	Envelhecida ou não envelhecida	Adoçada ou não adoçada	Produtor ou padronizador
1	Poconé	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 1
2	Pontes e Lacerda	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 2
3	Pontes e Lacerda	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 3
4	Pontes e Lacerda	Cachaça	Alambique	Envelhecida (10)	Não adoçada	Produtor 3
5	Comodoro	Cachaça	Alambique	Envelhecida (1)	Não adoçada	Produtor 4
6	Comodoro	Cachaça	Alambique	Envelhecida (2)	Não adoçada	Produtor 4
7	Comodoro	Cachaça	Alambique	Envelhecida (5)	Não adoçada	Produtor 4
8	Sorriso	Aguardente	Coluna	Não envelhecida	Não adoçada	Padronizador 1
9	São José 4 Marcos	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Produtor 5
10	São José 4 Marcos	Cachaça	Coluna	Envelhecida (3)	Adoçada	Produtor 5
11	Tangará da Serra	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 6
12	Sorriso	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 7
13	Sorriso	Cachaça	Alambique	Envelhecida (1)	Não adoçada	Produtor 7
14	Sinop	Aguardente	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 2
15	Lucas do Rio Verde	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 3
16	Nova mutum	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 8
17	Nobres	Aguardente	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Produtor 9
18	Nobres	Aguardente	Coluna	Envelhecida (9)	Não adoçada	Produtor 9
19	Terra Nova Norte	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 10
20	Terra Nova Norte	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 11
21	Várzea Grande	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 4
22	Várzea Grande	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 4
23	Cuiabá	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 5
24	Várzea Grande	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 6
25	Chap. Guimarães	Cachaça	Alambique	Envelhecida (1)	Não adoçada	Produtor 12
26	Chap. Guimarães	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Adoçada	Produtor 13
27	Campo Verde	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 14
28	Primavera do Leste	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 7
29	Canarana	Cachaça	Alambique	Envelhecida (1)	Não adoçada	Produtor 15
30	Canarana	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 15
31	Barra do Garças	Aguardente	Alambique	Não envelhecida	Adoçada	Produtor 16
32	Barra do Garças	Aguardente	Alambique	Envelhecida	Não adoçada	Produtor 16
33	Nova Xavantina	Aguardente	Alambique	Não envelhecida	Adoçada	Produtor 17
34	Guarantã do Norte	Aguardente	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 18
35	Guarantã do Norte	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 19
36	Barão de Melgaço	Cachaça	Alambique	Envelhecida (1)	Não adoçada	Produtor 20
37	Barão de Melgaço	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 20
38	Cuiabá	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 8
39	Cuiabá	Cachaça	Coluna	Não envelhecida	Adoçada	Padronizador 8
40	Poxoréu	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 21
41	Alto Garças	Cachaça	Alambique	Não envelhecida	Não adoçada	Produtor 22

Tabela 4: Resultados das análises do grau alcoólico, extrato seco e congêneres das cachaças e aguardentes de cana produzidas em Mato Grosso.

Amostra	Grau Alcoólico (% vol)	Extrato Seco (g/L)	Acidez Volátil (mg/100 mL a.a.)	Ésteres Totais (mg/100 mL a.a.)	Aldeídos Totais (mg/100 mL a.a.)	Álcoois Superiores (mg/100 mL a.a.)	Congêneres (mg/100 mL a.a.)
1	38,40±0,36	0,06±0,01	72,73±3,89	49,65±7,37	20,06±1,61	310,29±6,84	452,74±10,90
2	39,20±0,56	0,04±0,01	272,03±7,70	89,08±6,29	14,04±1,47	113,06±1,20	488,21±10,12
3	44,90±0,10	0,03±0,02	46,01±3,00	47,69±4,01	4,49±1,88	235,11±3,27	333,30±6,27
4	33,27±0,25	0,88±0,02	210,34±1,59	116,38±1,77	40,81±6,58	156,43±6,08	523,97±9,27
5	39,73±0,40	0,18±0,01	29,31±7,91	36,93±2,92	14,78±1,75	248,75±3,38	329,76±9,25
6	38,57±0,45	0,24±0,01	44,15±2,44	29,64±5,71	7,82±0,94	306,95±19,80	388,56±20,77
7	38,60±0,10	0,41±0,01	63,88±2,99	59,27±4,48	12,82±1,41	276,37±6,92	412,34±8,88
8	36,87±0,12	0,00±0,00	80,89±6,89	124,93±3,95	8,95±2,60	142,22±3,74	356,99±9,16
9	35,87±0,32	7,74±0,05	102,24±9,00	28,64±3,93	7,15±1,73	210,13±13,27	348,16±16,60
10	35,23±0,06	9,07±0,17	75,66±8,26	24,15±3,85	3,64±0,90	237,37±0,84	340,82±9,20
11	39,80±0,20	0,13±0,05	117,09±8,13	89,16±8,04	16,13±4,24	158,58±6,02	380,95±13,60
12	42,93±0,06	0,05±0,03	49,51±1,51	21,18±1,20	3,41±1,47	147,24±3,18	221,35±4,00
13	54,63±0,21	0,04±0,01	100,33±2,73	70,33±1,68	21,14±1,03	126,94±4,98	318,74±6,01
14	38,73±0,12	14,53±0,29	29,59±2,40	11,36±2,27	3,79±0,82	214,05±2,02	258,79±4,26
15	40,73±0,38	10,57±1,86	13,81±1,42	9,36±1,19	2,24±1,54	233,82±4,07	259,23±4,73
16	32,97±0,32	0,07±0,02	599,46±23,66	205,54±1,67	55,60±7,38	237,78±9,22	1098,39±26,50
17	36,63±0,64	11,22±0,08	133,74±4,97	35,22±2,41	7,26±1,54	196,72±3,96	372,94±6,97
18	38,53±1,33	2,03±0,05	111,20±6,25	89,95±5,59	7,62±0,91	262,15±5,55	470,93±10,10
19	43,17±0,29	0,00±0,00	27,51±3,79	11,56±1,25	6,37±1,28	56,47±6,88	101,91±8,06
20	33,70±0,10	1,50±0,03	40,81±1,80	126,20±5,08	9,79±2,80	127,06±2,44	303,86±6,55
21	39,23±0,21	15,67±0,87	36,65±2,82	13,46±0,07	5,61±1,43	469,62±19,11	525,35±19,37
22	39,73±0,64	13,87±2,66	9,46±1,72	6,65±0,11	3,70±0,83	390,46±18,74	410,26±18,84
23	35,83±0,12	13,50±0,17	93,06±1,31	23,74±1,34	2,05±0,89	235,2±19,12	354,04±19,23
24	33,57±0,31	8,55±0,16	24,81±0,71	14,86±1,50	3,28±1,66	335,98±9,83	378,93±10,11
25	42,43±0,65	0,42±0,07	100,55±6,30	78,80±0,87	11,27±7,27	265,91±19,52	456,53±21,78
26	38,70±0,10	7,08±0,03	21,96±2,24	18,19±2,23	3,79±0,81	344,4±11,49	388,33±11,94
27	43,97±0,40	0,06±0,03	19,7±1,18	20,02±2,09	14,17±1,81	521,5±4,26	575,39±5,21
28	38,60±0,17	13,40±0,80	15,53±1,23	11,41±2,32	2,37±0,82	358,21±10,16	387,52±10,53
29	37,63±0,31	0,38±0,01	52,23±1,15	31,96±1,55	9,75±2,28	312,92±11,82	406,87±12,19
30	39,60±0,10	0,24±0,04	59,33±5,61	54,81±1,17	13,42±5,22	303,32±4,20	430,88±8,82
31	41,33±0,31	6,32±0,03	116,50±3,08	59,61±1,87	18,18±2,72	251,29±5,91	445,58±7,44
32	34,83±0,91	0,08±0,02	40,70±2,64	19,80±0,85	11,05±1,51	54,84±0,45	126,38±3,19
33	23,93±0,21	0,13±0,02	30,62±0,95	7,35±0,06	4,60±2,30	142,13±0,87	184,71±2,64
34	38,43±0,06	0,09±0,02	88,00±0,69	40,45±3,45	11,45±2,85	234,48±1,01	374,37±4,72
35	35,73±0,15	0,06±0,01	167,85±0,72	135,45±2,71	6,17±3,10	48,23±1,93	357,69±4,60
36	41,47±0,32	0,20±0,02	168,75±1,31	147,14±3,38	13,27±3,57	232,8±3,84	561,97±6,37
37	36,70±0,87	0,04±0,04	95,37±2,24	73,52±1,04	11,99±1,51	311,65±5,47	492,52±6,19
38	34,53±0,06	7,42±0,05	35,70±3,64	10,19±0,02	4,25±0,92	254,97±8,06	305,11±8,89
39	33,40±0,17	7,22±0,06	45,39±0,77	10,54±0,05	4,95±1,67	377,85±10,87	438,72±11,02
40	46,40±0,20	0,04±0,01	62,13±5,22	61,96±2,43	5,93±1,20	506,59±13,66	636,61±14,87
41	33,07±0,06	0,04±0,01	38,30±6,88	8,87±4,06	3,32±1,66	168,61±1,89	219,10±8,38

Tabela 5: Resultados das análises dos contaminantes das cachaças e aguardentes de cana produzidas em Mato Grosso.

Amostra	carbamato de etila ($\mu\text{g/L}$)	butan-1-ol ($\text{mg}/100 \text{ mL a.a.}$)	butan-2-ol ($\text{mg}/100 \text{ mL a.a.}$)	cobre (mg/L)
1	$5,42 \pm 0,09$	ND	ND	$6,73 \pm 0,01$
2	$6,00 \pm 0,17$	ND	ND	$3,23 \pm 0,01$
3	$15,71 \pm 0,18$	ND	ND	LD
4	$11,89 \pm 0,72$	ND	ND	$8,36 \pm 0,00$
5	$0,81 \pm 0,08$	ND	ND	$2,53 \pm 0,01$
6	ND	ND	ND	$3,60 \pm 0,01$
7	ND	ND	ND	$6,52 \pm 0,01$
8	$9,60 \pm 0,83$	ND	ND	$0,84 \pm 0,01$
9	$171,18 \pm 1,96$	ND	$29,69 \pm 2,56$	LD
10	$159,59 \pm 2,17$	ND	$23,7 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,02$
11	$3,05 \pm 0,10$	ND	ND	$12,14 \pm 0,00$
12	$2,82 \pm 0,41$	$6,21 \pm 0,1$	ND	$1,79 \pm 0,01$
13	$4,15 \pm 0,19$	ND	ND	$2,90 \pm 0,01$
14	$16,81 \pm 0,92$	ND	ND	$1,28 \pm 0,01$
15	$71,63 \pm 1,80$	ND	ND	$0,99 \pm 0,01$
16	$33,63 \pm 1,50$	ND	ND	$4,00 \pm 0,01$
17	$3,76 \pm 0,27$	$6,37 \pm 0,06$	ND	$0,74 \pm 0,01$
18	$4,67 \pm 0,07$	ND	ND	$5,31 \pm 0,01$
19	$9,63 \pm 0,45$	ND	ND	LD
20	$12,07 \pm 0,41$	ND	$11,52 \pm 0,24$	$8,16 \pm 0,01$
21	$40,28 \pm 0,86$	ND	ND	$1,44 \pm 0,01$
22	$34,69 \pm 1,01$	ND	ND	$0,51 \pm 0,02$
23	$21,63 \pm 0,2$	ND	ND	$5,18 \pm 0,01$
24	$39,40 \pm 0,04$	ND	ND	LQ
25	$28,06 \pm 0,49$	ND	$10,75 \pm 0,77$	$6,44 \pm 0,01$
26	$38,58 \pm 0,32$	ND	ND	$1,61 \pm 0,01$
27	$2,58 \pm 0,14$	ND	ND	$2,89 \pm 0,01$
28	$54,91 \pm 0,82$	ND	ND	$1,31 \pm 0,01$
29	$6,57 \pm 0,28$	ND	ND	$1,46 \pm 0,01$
30	$5,19 \pm 0,02$	ND	ND	$1,24 \pm 0,01$
31	$4,76 \pm 0,23$	ND	ND	LD
32	$13,45 \pm 0,23$	ND	ND	LD
33	$15,12 \pm 0,04$	ND	ND	$1,11 \pm 0,01$
34	$7,78 \pm 0,17$	ND	ND	$13,84 \pm 0,01$
35	$4,35 \pm 0,39$	ND	ND	LQ
36	$29,00 \pm 0,02$	ND	$36,12 \pm 0,23$	$1,08 \pm 0,01$
37	$46,14 \pm 0,64$	ND	ND	$4,60 \pm 0,01$
38	$27,96 \pm 0,74$	ND	ND	$1,71 \pm 0,01$
39	$27,65 \pm 0,61$	ND	ND	$1,80 \pm 0,01$
40	$15,95 \pm 0,85$	$8,94 \pm 0,1$	$16,66 \pm 0,49$	$4,70 \pm 0,01$
41	$23,69 \pm 0,16$	ND	$23,73 \pm 0,52$	$2,21 \pm 0,01$

