

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ELAINY VIRGINIA DOS SANTOS PEREIRA

NÍVEIS DE CONGÊNERES, CARBAMATO DE ETILA E OUTROS  
CONTAMINANTES EM VODCAS E CACHAÇAS DE CONSUMO  
POPULAR NO BRASIL.

RECIFE, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ELAINY VIRGINIA DOS SANTOS PEREIRA

NÍVEIS DE CONGÊNERES, CARBAMATO DE ETILA E OUTROS  
CONTAMINANTES EM VODCAS E CACHAÇAS DE CONSUMO  
POPULAR NO BRASIL.

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação  
em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos da Universidade  
Federal Rural de Pernambuco,  
como exigência final para a  
obtenção do título de Mestre em  
Ciência e Tecnologia de  
Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ian Carneiro da Cunha Nóbrega.

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Adélia C. Pessoa de Araújo.

RECIFE, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

NÍVEIS DE CONGÊNERES, CARBAMATO DE ETILA E OUTROS  
CONTAMINANTES EM VODCAS E CACHAÇAS DE CONSUMO  
POPULAR NO BRASIL.

ELAINY VIRGINIA DOS SANTOS PEREIRA

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos e aprovada em 29/02/2012 pelo  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos em  
sua forma final.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ian Carneiro da Cunha Nóbrega – UFRPE (Presidente)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera Lúcia Arroxelas Galvão de Lima – UFRPE (Membro interno)

---

Prof. Dr. André Fernando Lavorante – UFRPE (Membro externo)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Margarida Angélica Vasconcelos – UFPE (Membro externo)

*À minha mãe, por me guiar nos trilhos da jornada da vida e ao meu marido pelo apoio firme na caminhada, dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao término de mais uma etapa, não poderia deixar de agradecer:

À Deus por me permitir de forma tão generosa trilhar belos caminhos e realizar grandes coisas.

Ao meu orientador, Ian Nóbrega, pela confiança e pelo conhecimento compartilhado.

À minha co-orientadora, Adélia Araújo, pela oportunidade de aprender e vivenciar o dia a dia do Laboratório de Agrotóxicos e Contaminantes em Alimentos e Bebidas Alcoólicas – LabTox (ITEP).

À FACEPE, por meio do Edital nº12/2009, processo PBPG-0318-5.07/09, pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao MCT/CNPq, por meio do Edital nº 14/2009 – Universal, processo 474644/2009-0, pelo apoio financeiro à pesquisa.

À minha mãe, Ineide Pereira, pelo amor incondicional dedicado a mim em todos os momentos, sem o qual viver seria impossível.

Ao meu marido, Helder Melo, pela compreensão, companheirismo, apoio e cumplicidade. “Meu amor, com você ao meu lado sou capaz de transpor grandes barreiras”.

A toda a minha família, que sempre vivencia tão de perto minhas batalhas e conquistas e que, com seu apoio, me impulsiona a voar cada vez mais alto.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRPE que sempre estiveram dispostos a compartilhar seus conhecimentos, contribuindo de forma valiosa para minha formação.

Às minha amigas de turma, Lívia, Sônia, Rafaella, Diana e Cristiane, que, com bom humor, confiança e cumplicidade, transformaram os momentos difíceis em superáveis e os bons em inesquecíveis. Meninas nossa amizade ficará para sempre em meu coração.

A todos que compõem a família PGCTA e que contribuem para o funcionamento do programa.

Aos amigos do LabTox, Carolina, Henrique, Adriano, Andréa, Marcelo, Jadson, Raimundo, Edson, Ursulino, Carlos, Sheyza, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade que construímos.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão de uma etapa tão importante da minha vida.

## RESUMO

Carbamato de etila (CE,  $C_2H_5OCONH_2$ ) ou uretana é uma substância reconhecidamente genotóxica e carcinógena que ocorre em vários alimentos fermentados, em especial, bebidas alcoólicas destiladas. Em 2005, após constatação que a cachaça, a bebida alcoólica destilada mais consumida no Brasil, possuía elevado nível deste contaminante, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabeleceu uma tolerância de 150  $\mu\text{g}$  de CE por litro de cachaça (a entrar em vigor em junho de 2012), porém outras bebidas destiladas de consumo popular, tal como a vodca, ficaram livres deste controle. Assim, diante do desconhecimento do perfil químico e do nível de CE nas vodcas brasileiras, aliada a iminência da entrada em vigor do limite de CE para cachaça, este trabalho teve como objetivo determinar os níveis de congêneres (acidez volátil, aldeídos, ésteres, alcoóis superiores e furfural), CE e outros contaminantes (metanol, cobre, chumbo e arsênio) em cachaças e vodcas produzidas no Brasil. Foram amostradas 23 marcas de cachaça do tipo “industrial” (produzidas em larga escala e destiladas em coluna) e 21 marcas de vodca, todas de consumo “popular”, definidas neste trabalho com base no preço (até R\$20,00 por embalagem de 600 a 1000 mL). Tomando como referência a legislação vigente, observou-se que as cachaças e vodcas analisadas apresentaram adequação quanto aos níveis de etanol, acidez volátil, metanol, aldeídos, ésteres, alcoóis superiores, furfural, somatório de congêneres, cobre, chumbo e arsênio. Os níveis de CE encontrados nas 23 marcas de cachaça variaram entre 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (limite de detecção do método, LD) e 713  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , com média de 245  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo que 15 (65%) apresentaram concentrações acima do limite tolerado pelo MAPA. Quanto ao nível de CE nas vodcas, todas apresentaram valores abaixo do LD. Os resultados observados nas vodcas podem ser atribuídos ao processo de destilo-retificação da bebida, em especial o emprego de colunas depuradora, destiladora e retificadora, as quais possibilitam atingir altas concentrações de etanol e níveis muito baixos de congêneres. Esse não é o caso encontrado nas destilarias de cachaças “industriais”, as quais comumente empregam destilação em coluna de baixo grau, com menor número de pratos, processo que não apresenta a mesma

capacidade de redução de congêneres, notadamente dos produtos de “cabeça” (entre eles o cianeto, precursor do CE), quando comparado a uma destiloreificação.

Palavras-chave: Compostos secundários, uretana, metais pesados, bebidas destiloreificadas, aguardente de cana, qualidade.

## ABSTRACT

Ethyl carbamate (EC,  $C_2H_5OCONH_2$ ) or urethane is a known carcinogen and genotoxic substance that occurs in various fermented foods, in particular spirits. In 2005, after several studies had shown that cachaça, the most consumed spirit in Brazil, was heavily contaminated with EC, the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA) established an EC limit ( $150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) for the beverage (to come into effect in June 2012), but other consumed spirits in Brazil, such as vodka, were not subjected to any EC control. Given the lack of information on EC levels and chemical profiles of Brazilian vodkas, along with the effects of new EC regulation for cachaça, the objective of this study was to determine the levels of congeners (volatile acidity, aldehydes, esters, higher alcohols and furfural), EC and other contaminants (methanol, copper, lead and arsenic) in vodkas and cachaças produced in Brazil. Twenty three brands of “industrial” cachaças (i.e. cachaças produced on a large scale and distilled in columns) and twenty one brands of vodkas were sampled. The brands were low-priced (below US\$11.00 per 600-1000 mL bottle) and recorded (licit). All sampled cachaças and vodkas complied with MAPA regulation for alcoholic strength, volatile acidity, methanol, aldehydes, esters, higher alcohols, furfural, total congeners, copper, lead and arsenic. EC levels in cachaça ranged from  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (limit of detection, LD) to  $713 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , average  $245 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , with 15 brands (65 %) exceeding  $150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . EC levels in all sampled vodkas were below the LD. The vodka results are probably related to its distillation process, in particular the use of extractive and rectification columns (column rectification system), which allow production of high strength spirits with very low levels of congeners. This is not the case usually found in “industrial” cachaça plants, where a smaller single distillation column, with fewer trays, is used. This cachaça distillation system does not seem to promote the same efficiency in congeners reduction, especially for highly volatile “head” products (including cyanide, precursor of EC), when compared to the column rectification system used in vodka.

**Keywords:** secondary compounds, urethane, heavy metals, neutral spirits, Brazilian sugar cane spirit, quality.

## SUMÁRIO

|   | <b>Página</b> |
|---|---------------|
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>   | xi            |
| <b>1.INTRODUÇÃO.....</b>  | 12            |
| <b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>  | 16            |
| 2.1 CARBAMATO DE ETILA.....   | 16            |
| 2.1.1 Definição e mecanismos de formação.....   | 16            |
| 2.1.2 Ocorrência em alimentos e bebidas.....  | 18            |
| 2.1.3 Aspectos Toxicológicos.....   | 21            |
| 2.1.4 Ações preventivas.....  | 22            |
| 2.1.5 Métodos de detecção.....  | 24            |
| 2.2 CONGÊNERES OU COMPONENTES VOLÁTEIS NÃO ÁLCOOL   | 25            |
| 2.2.1 Acidez.....   | 26            |
| 2.2.2 Aldeídos.....   | 27            |
| 2.2.3 Ésteres.....  | 29            |
| 2.2.4 Alcoóis superiores.....   | 31            |
| 2.2.5 Furfural e Hidroximetilfurfural.....  | 33            |
| 2.3 OUTROS CONTAMINANTES.....   | 35            |
| 2.3.1 Metanol.....  | 35            |
| 2.3.1 Contaminantes inorgânicos (Cobre, Arsênio, Chumbo).   | 36            |
| 2.4 BEBIDAS.....  | 39            |
| 2.4.1 Cachaça.....  | 39            |
| 2.4.2 Vodca.....  | 43            |
| <b>3. OBJETIVOS.....</b>  | 47            |
| 3.1 GERAL.....  | 47            |
| 3.2 ESPECÍFICOS.....  | 47            |
| <b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | 48            |
| 4.1 AMOSTRAS.....   | 48            |
| 4.2 SOLVENTES E REAGENTES.....  | 50            |
| 4.3 SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE ACETALDEÍDO,<br>ALCOÓIS SUPERIORES, ACETATO DE ETILA, METANOL E<br>FURFURAL POR CROMATOGRAFIA GASOSA - DETECTOR DE<br>IONIZAÇÃO DE CHAMA..... | 50            |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.4 SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE CARBAMATO DE ETILA POR CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....   | 51        |
| 4.5 SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE COBRE, ARSÊNIO E CHUMBO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA – FORNO DE GRAFITE.....  | 51        |
| 4.6 DETERMINAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA.....   | 52        |
| 4.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO REAL.....  | 52        |
| 4.8 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ VOLÁTIL .....  | 53        |
| 4.9 DETERMINAÇÃO DE METANOL, ACETALDEÍDO, ACETATO DE ETILA, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL.....  | 53        |
| 4.10 DETERMINAÇÃO DE COBRE, CHUMBO E ARSÊNIO.....   | 54        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>55</b> |
| 5.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS CACHAÇAS AMOSTRADAS  | 55        |
| 5.2 TEORES DE ETANOL (GRAU ALCOÓLICO REAL), METANOL, CONGÊNERES (ACIDEZ VOLÁTIL, ALDEÍDOS, ÉSTERES, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL), CARBAMATO DE ETILA (CE), METAIS PESADOS (COBRE E CHUMBO) E ARSÊNIO NAS CACHAÇAS AMOSTRADAS..... | 58        |
| 5.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS VODCAS AMOSTRADAS.....   | 67        |
| 5.4 TEORES DE ETANOL (GRAU ALCOÓLICO REAL), METANOL, CONGÊNERES (ACIDEZ VOLÁTIL, ALDEÍDOS, ÉSTERES, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL), CARBAMATO DE ETILA (CE), METAIS PESADOS (COBRE E CHUMBO) E ARSÊNIO NAS VODCAS AMOSTRADAS.....   | 69        |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>   | <b>77</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>79</b> |

## LISTA DE TABELAS

|  | Página |
|--|--------|
| <b>Tabela 1</b> - Padrão para a composição química de cachaças e limites de contaminantes orgânicos e inorgânicos.....   | 41     |
| <b>Tabela 2</b> - Especificações para Álcool Neutro.....   | 45     |
| <b>Tabela 3</b> - Preço, coloração, designação e características gerais das cachaças amostradas, de acordo com informações disponíveis nos rótulos.....  | 56     |
| <b>Tabela 4</b> - Níveis de etanol (grau alcoólico real), acidez volátil (em ácido acético), ésteres (em acetato de etila), alcoóis superiores ( <i>n</i> -propílico, isobutílico e isoamílico), soma dos congêneres, metanol, carbamato de etila e cobre nas cachaças amostradas..... | 59     |
| <b>Tabela 5</b> - Resumo dos resultados (valores máximos, mínimos e médios) de grau alcoólico real, acidez volátil, ésteres, aldeídos, alcoóis superiores totais, congêneres totais, metanol, carbamato de etila e cobre nas 23 marcas de cachaça.....                                 | 60     |
| <b>Tabela 6</b> - Preço e características gerais das vodcas amostradas, de acordo com informações disponíveis nos rótulos.....   | 68     |
| <b>Tabela 7</b> - Níveis de etanol (grau alcoólico real), metanol, acidez volátil (em ácido acético), ésteres (em acetato de etila), alcoóis superiores ( <i>n</i> -propílico, isobutílico e isoamílico) e soma dos congêneres nas vodcas amostradas.....                              | 70     |
| <b>Tabela 8</b> - Resumo dos resultados (valores máximos, mínimos e médios) de grau alcoólico real, acidez volátil, ésteres, alcoóis superiores totais, congêneres totais e metanol nas 21 marcas de vodca.....  | 71     |

## 1. INTRODUÇÃO

Carbamato de etila (CE,  $C_2H_5OCONH_2$ ) ou uretana é um composto classificado como “provavelmente carcinogênico a humanos (grupo 2A)” pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC).

O CE ocorre naturalmente em diversos alimentos fermentados (pão, iogurte, vinho, cerveja, saquê, etc.), mas principalmente em bebidas alcoólicas fermento-destiladas (cachaça, aguardente de frutas, uísque, etc.), nas quais se forma a partir de reações entre o etanol e compostos nitrogenados, tais como a uréia e o cianeto de hidrogênio (HCN), este último normalmente resultante da liberação de matérias-primas cianogênicas (cana-de-açúcar, arroz, cereja, cevada, etc.) utilizadas no processamento de bebidas (EFSA, 2007).

Muitos autores já relataram ocorrência de CE em diversos tipos de bebidas e alimentos fermentados. Os níveis encontrados variam desde não detectado em cervejas até  $6.131 \mu\text{g.kg}^{-1}$  em licores (HASNIP et al., 2007).

Desde a década de 80 do século XX, alguns países tem se mostrado preocupados com a presença de CE em alimentos, a exemplo o Canadá, que em 1986 estabeleceu uma tolerância de apenas  $150 \mu\text{g.L}^{-1}$  para este contaminante em bebidas alcoólicas destiladas (CONACHER & PAGE, 1986).

Em 2002, a partir de uma vasta pesquisa sobre CE na cachaça, o destilado mais popular e consumido no Brasil, foi constatado que a concentração média na bebida era de  $770 \mu\text{g.L}^{-1}$  (ANDRADE-SOBRINHO et al. 2002), causando grande preocupação no País. Em 2005, seguindo a legislação para CE de outros países, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil, por meio da Instrução Normativa 13,

estabeleceu uma tolerância de 150 µg de CE por litro de cachaça (a entrar em vigor em junho de 2012), porém outras bebidas destiladas de consumo popular, tal como a vodca, ficaram livres deste controle (BRASIL, 2005; BRASIL, 2010).

Estudos recentes continuam a relatar altos níveis de CE em cachaças comerciais no Brasil (LACHENMEIER et al., 2010b; NÓBREGA et al., 2009; LABANCA et al., 2008; BAFFA JÚNIOR et al., 2007.). Entretanto, Andrade Sobrinho et al. (2009) relataram um aparente declínio nas concentrações de CE.

Além do carbamato de etila, outras substâncias potencialmente tóxicas podem ser encontradas em bebidas alcoólicas (fermentadas ou fermento-destiladas), tais como acetaldeído, metanol e metais pesados. A origem destas substâncias está normalmente associada às etapas de fermentação e destilação (CARDOSO, 2006).

O acetaldeído faz parte do chamado coeficiente de congêneres das bebidas alcoólicas, que se origina principalmente do processo fermentativo. De acordo com a legislação brasileira, os congêneres, no caso da cachaça e de várias outras bebidas alcoólicas, referem-se ao somatório de aldeídos (expressos em acetaldeído), acidez volátil (expressa em ácido acético), ésteres totais (expressos em acetato de etila), alcoóis superiores (expressos pela soma dos alcoóis *n*-propílico, isobutílico e isoamílico), furfural e hidroximetilfurfural (BRASIL, 2009). Tais compostos, presentes em diversas concentrações nas diferentes bebidas alcoólicas, exercem grande influência nas características sensoriais das mesmas (NIKÄNEN, 1986).

Com relação aos contaminantes, os mais comumente encontrados em bebidas destiladas são, na categoria dos orgânicos, o metanol (originado a

partir da degradação da pectina) e o CE. Na categoria dos inorgânicos, destacam-se arsênio (As), cobre (Cu) e chumbo (Pb), os quais são provenientes principalmente de corrosões do aparato de destilação (MAIA, 1994; CARDOSO et al., 2003). A ingestão destes compostos, em maior ou menor grau, está associada a várias doenças e, por este motivo, diferentes níveis de tolerância vem sendo estabelecidos pela legislação.

Segundo a Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE), o mercado de bebidas no Brasil possui um faturamento de R\$ 8 bilhões anuais, dos quais R\$ 2 bilhões correspondem aos destilados. Estes respondem por 60 mil empregos diretos e outros 240 mil empregos indiretos (NIELSEN BRASIL, 2006; ABRABE, 2011). A cachaça destaca-se como terceiro destilado mais consumido no mundo, com produção anual em torno de 1,3 bilhão de litros, ressaltando-se que o mercado brasileiro absorve 99% desta produção (apenas 1% é exportado). No tocante a vodca, sua produção anual no Brasil ultrapassou os 25 milhões de litros em 2002 com perspectivas de expansão no mercado internacional e brasileiro, onde as vendas crescem a taxas próximas a 10% ao ano (ABRABE, 2011; IBRAC, 2011).

De acordo com os dados do I Levantamento Nacional sobre os Padrões de Consumo de Álcool na População Brasileira, os destilados representam 12% do consumo de bebidas alcoólicas. Deste total, a cachaça e a vodca são responsáveis por 66% e 28%, respectivamente, destacando-se como os dois destilados mais consumidos no Brasil (BRASIL, 2007). Além disso, constatou-se que a classe social E consome o maior percentual de destilados (31%), seguida pelas classes A e D, que são responsáveis por 15% do consumo cada uma.

Assim, diante do desconhecimento do nível de CE em vodcas, da iminência da entrada em vigor do limite de CE para cachaça, aliada a necessidade de mais informações sobre os perfis químicos destas bebidas, este trabalho teve como objetivo principal determinar os níveis de congêneres (acidez volátil, aldeídos, ésteres, alcoóis superiores e furfural), CE e outros contaminantes (metanol, cobre, chumbo e arsênio) em vodcas e cachaças produzidas no Brasil.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CARBAMATO DE ETILA

#### 2.1.1 Definição e mecanismos de formação.

Carbamato de etila (CE,  $C_2H_5OCONH_2$ ) ou uretana é definido quimicamente como sendo o éster etílico do ácido carbâmico. Do ponto de vista de sua toxidez, o CE é uma substância reconhecidamente genotóxica e carcinógena que ocorre em vários alimentos fermentados, em especial bebidas alcoólicas fermento-destilladas, tais como uísque, aguardente de frutas, tiquira (aguardente de mandioca), saquê, rum e cachaça, nas quais se forma a partir de reações entre etanol e compostos nitrogenados, tais como uréia, citrulina e cianeto de hidrogênio (BATTAGLIA, CONACHER & PAGE, 1990; ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991; LACHENMEIER et al., 2005; EFSA, 2007).

A formação de CE depende do processo de produção e dos precursores disponíveis na matéria prima, dentre os quais o mais importante é o etanol. Em vinhos e possivelmente em pães, uma porção significativa da formação deste composto parece depender do tratamento térmico e das concentrações de uréia, um precursor de grande importância para a formação de CE (ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991).

Em bebidas alcoólicas fermento-destiladas, o principal precursor nitrogenado de CE é o cianeto de hidrogênio (HCN), normalmente derivado de matérias-primas de origem vegetal contendo cianoglicosídeos (EFSA, 2007).

Existem mais de 2000 espécies de plantas que produzem cianoglicosídeos, tais como: mandioca, maracujá, pêssego, cana-de-açúcar, sorgo e cevada. Cianoglicosídeos são capazes de se decompor enzimaticamente em açúcar e cianohidrino correspondentes, este último, por sua vez, pode se degradar rapidamente em cianeto de hidrogênio e uma aldose ou cetose (HAQUE & BRADBURRY, 2002).

No processamento das bebidas fermento-destiladas, o mecanismo de formação do CE é relativamente simples: o cianeto ( $\text{CN}^-$ ), por meio de uma reação de oxidação, gera cianato ( $\text{CNO}^-$ ) e este por sua vez reage diretamente com etanol formando CE (ARESTA et al., 2001).

A conversão de cianeto a cianato pode ocorrer com ou sem a presença de catalisadores. Alguns mecanismos de catálise já foram descritos e um deles indica o cobre como catalisador dessa reação. O cobre é normalmente encontrado em destilados como resultado de corrosão das partes internas do destilador (alambique ou coluna) feitas deste metal (ARESTA et al., 2001).

O CE pode ser formado antes, durante ou depois da destilação. O CE formado antes da destilação, entretanto, contribui apenas com uma pequena parcela do CE no destilado devido a sua baixa volatilidade (ponto de ebulição =  $184^\circ\text{C}$ ). Essa transferência de CE para o destilado depende do processo de destilação (BRUNO et al., 2007; NÓBREGA et al., 2009). Em um único estágio de destilação (destilações simples), pequenas quantidades de CE são encontradas no destilado, porém quando são aplicadas destilações múltiplas e

fracionadas, o CE não é detectado no destilado. Estas constatações foram relatadas por Cook et al. (1990), confirmando que a presença de CE em destilados envolve precursores altamente voláteis, tal como o HCN, que são arrastados com o etanol na destilação. Neste caso, na presença de HCN, etanol e cobre, o CE se formaria rapidamente na pós-destilação.

### **2.1.2 Ocorrência em Alimentos e Bebidas**

Há uma vasta literatura sobre ocorrência de CE em diferentes alimentos e bebidas. Muitos autores, por meio de diferentes métodos de quantificação, determinaram os níveis dessa substância.

As bebidas alcoólicas são os principais objetos de pesquisa neste contexto. Em particular, as cachaças têm ocupado lugar de destaque nessa categoria.

Andrade-Sobrinho et al. (2002) determinaram teores de CE em cachaça, tiquira (aguardente de mandioca), uísque e grapa (destilado vínico), tendo sido encontradas concentrações médias de 770, 2.400, 140 e 45  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Lelis (2006) encontrou concentrações na faixa de 20 a 948  $\mu\text{g.L}^{-1}$  em cachaças produzidas em diferentes estados do Brasil, sendo que apenas 13% das amostras apresentaram valores abaixo 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Baffa Júnior et al. (2007) registram um teor médio de CE para cachaças comerciais da Região da Zona da Mata Mineira de 1206  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo que as concentrações variaram de 5 a 12.376  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

No que tange as cachaças produzidas no Nordeste do Brasil, Nóbrega et al. (2009) detectaram concentrações de CE variando entre 55 a 700  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 221  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , em 25 marcas de cachaças de alambique produzidas na Paraíba. Já em estudo realizado nas cachaças produzidas em Pernambuco, que envolveu tanto bebidas destiladas em alambique quanto em coluna, foi encontrada uma média de 64  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para as de alambique e 257  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para as de coluna. Entre as razões para o nível muito baixo de CE nas cachaças de alambique de Pernambuco, enfatizou-se o fato de parte dos produtores utilizarem as partes ascendentes e descendentes dos alambiques feitos de cobre e aço inoxidável, respectivamente (NÓBREGA et al., 2011).

Em resumo, diversos autores têm mostrado que as cachaças brasileiras, em especial as destiladas em coluna, estão em geral bastante contaminadas com CE. Porém, somente recentemente foi estimado o risco de exposição da população brasileira ao CE (em decorrência principalmente do consumo de cachaça e tiquira).

Lachenmeier et al. (2010b), em trabalho pioneiro no Brasil, estimaram a exposição da população brasileira ao CE por meio de dados de consumo de bebidas alcoólicas e de concentração desta substância em bebidas diversas, especialmente na cachaça, o destilado mais consumido no Brasil. A concentração média de CE encontrada nas cachaças, com ponderação quanto aos tipos possíveis (cachaça de alambique e de coluna), foi de 450  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Com relação à faixa de exposição diária ao CE pela população, esta foi estimada em 0,1-0,2  $\mu\text{g}$  por kg de massa corporal (mc), sendo a cachaça o principal fator contribuinte (0,06-0,07  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  mc). A Margem de Exposição (MOE) média calculada para CE foi de 1.300, ressaltando-se que são considerados valores

seguros de MOEs aqueles iguais ou maiores a 10.000. Em síntese, os autores mostraram que o CE apresenta-se como um fator significativo de risco de câncer para a população brasileira consumidora de bebidas alcoólicas, com exposições mais altas provenientes do consumo de cachaça. Por fim, os autores observaram que se o nível médio de CE nas cachaças estivesse em  $150 \mu\text{g.L}^{-1}$  (nível máximo tolerado pelo MAPA), haveria aumentos da MOE para patamares seguros.

Outros tipos de bebidas também tiveram seus conteúdos de CE determinados, a exemplo de: cidra ( $<2$  a  $67 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (MADRERA & VALLES, 2009), vinhos ( $<3$  a  $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (UTURRY et al. 2004), tequila ( $<10$  a  $390 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (LACHENMEIER et al., 2009c), cervejas ( $<10 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), vinhos fortificados ( $14$  a  $60 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), licores ( $<10$  a  $170 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) e saquê ( $81$  a  $164 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) (HASNIP et al., 2007).

Há, também, dados relativos à ocorrência de CE em alguns alimentos: molhos de soja, vinagres, queijos, iogurtes, produtos de soja, chucrute, extrato de levedura, azeitonas e “pudim de natal”. Hasnip et al. (2007) não detectaram a presença de CE em queijos, iogurtes, azeitonas e produtos de soja, entretanto, em outros alimentos, foram detectados baixos teores de CE, a saber: chucrute ( $29 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), extrato de levedura ( $41 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), “pudim de natal” ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Em vodcas, entretanto, pesquisas sobre os níveis de CE são escassas, principalmente no que diz respeito às produzidas e comercializadas no Brasil. Até o momento há apenas relatos da ocorrência de baixos níveis de CE em vodcas produzidas em outros países (HONG et al., 2007; EFSA, 2007; LACHENMEIER et al., 2009a).

É importante ressaltar que a investigação do CE em vodcas brasileiras torna-se importante, na medida em que se supõe que uma parcela delas, especialmente as mais “populares” e baratas, parta da mesma matéria-prima cianogênica (cana-de-açúcar) utilizada na elaboração da cachaça.

### **2.1.3 Aspectos Toxicológicos**

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), o CE é classificado como provavelmente carcinogênico a humanos (grupo 2A). Segundo a IARC, são enquadrados no grupo 2A os compostos para os quais há evidências limitadas da carcinogenicidade em humanos e indícios suficientes de carcinogenicidade em animais de experimentação (IARC, 2010).

Ainda de acordo com a IARC, ensaios nos quais camundongos, ratos, hamsters e macacos foram expostos a diferentes doses de CE pelas vias oral, dérmica, subcutânea e intraperitoneal, resultaram em um aumento da incidência de diversos tipos de tumores, tais como adenomas e carcinomas de pulmão, fígado e glândulas mamária e Harderiana (IARC, 2010).

Uma vez ingerido, a distribuição do CE pelo corpo é rápida, independente da via de administração. Cerca de 90% do CE administrado é completamente degradado a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  em 24 horas. Quando administrado com altas doses de etanol, entretanto, o CE permanece em

circulação por um período mais longo, retardando assim o seu metabolismo (YAMAMOTO et al., 1988; ZIMERLI & SCHLATTER, 1991; IARC, 2010).

Outras rotas minoritárias são responsáveis pela formação de metabólitos que podem estar relacionados à genotoxicidade e carcinogenicidade do CE (IARC, 2010). Neste contexto, o vinil carbamato e seus derivados epóxidos são os metabólitos mais relevantes, tendo em vista que há indícios suficientes de carcinogenicidade dos mesmos em animais de experimentação (GUPTA & DANI, 1989; IARC, 2010).

CE é um agente mutagênico fraco em procariotos e em fungos, apresentando diferentes níveis de atividade mutagênica e carcinogênica nas diferentes linhagens testadas (HUBNER et al., 1997; IARC, 2010). No que diz respeito a células de mamíferos de diferentes espécies, ensaios *in vitro* com CE resultaram em aberrações cromossômicas, mutação gênica e danos ao DNA (IARC, 2010).

#### **2.1.4 Ações Preventivas**

Em bebidas fermentadas, especialmente em vinhos, uma solução para reduzir os níveis de CE é a diminuição dos níveis de seus precursores (WEBER & SHARYPOV, 2008). Neste âmbito, recomenda-se a utilização de quantidades moderadas de adubos nitrogenados nas plantações, seleção de cultivares que apresentem menor captação de nitrogênio e a utilização de

linhagens de leveduras que excretam quantidades menores de uréia (FDA, 1997; MIYAGAWA et al., 1999).

Bruno et al. (2007) propõem medidas que dizem respeito ao controle dos precursores e catalisadores de CE no processo de destilação da cachaça. Estes autores observaram que tratando a cachaça recém destilada com uma resina seletiva (para remoção do cobre) resultava em diminuição dos níveis de CE da ordem de 80%.

Outro ponto discutido por Bruno et al. (2007) foi a influência do sistema de destilação nos níveis de CE. Os autores observaram que cachaças produzidas em alambiques apresentavam níveis de CE menores quando comparadas àquelas produzidas em coluna de destilação. Este fato foi explicado pela reação do cianeto com o cobre nas porções ascendentes do aparato de destilação, produzindo complexos de cobre-cianeto não voláteis. Ainda segundo esses autores, a destilação em alambiques de cobre utilizando altas taxas de refluxo e temperaturas mais baixas é indicada como importante medida de controle dos níveis de CE, fato também corroborado em observações realizadas por Nóbrega et al. (2009).

Sae-Rom et al. (2009) observaram reduções dos níveis de CE em bebidas alcoólicas e molho de soja da ordem de 47% e 45%, respectivamente, através de um simples processo de filtração em carvão ativado. Entretanto, é importante ressaltar que filtração em carvão ativo reduz o nível de todas as substâncias orgânicas, podendo haver alteração das características sensoriais do produto (LIMA et al., 2006).

### 2.1.5 Métodos de Detecção

O método de detecção mais amplamente citado e utilizado na literatura para a determinação da concentração do CE em amostras líquidas é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (FARAH-NAGATO et al., 2000; ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002; UTURRY et al., 2004; LELIS, 2006; BRUNO et al., 2007; HASNIP et al., 2007; BAFFA JÚNIOR et al., 2007; LABANCA et al., 2008; LACHENMEIER et al., 2009c; SAE-ROM et al., 2009).

Há variações nos métodos utilizados pelos diferentes autores. As principais adaptações do método (CG-EM) referem-se principalmente a: necessidade de pré-tratamento da amostra, a exemplo da extração em fase sólida (UTURRY et al., 2004; LACHENMEIER et al., 2009c), utilização de padrão interno como carbamato de metila (LABANCA et al. 2008), carbamato de etila deuterado (HASNIP et al. 2007), carbamato de propila (FARAH-NAGATO et al., 2000; BRUNO et al., 2006) e carbamato de butila (SAE-ROM et al. 2009).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada à espectrometria de massas ou detectores de fluorescência também é utilizada por alguns autores para determinar os teores de CE em bebidas (MADRERA & VALLES, 2008; SAE-ROM et al. 2009).

## 2.2 CONGÊNERES OU COMPONENTES VOLÁTEIS NÃO ÁLCOOL

De acordo com a legislação brasileira, os congêneres, no caso da cachaça e de várias outras bebidas alcoólicas, referem-se somatório de aldeídos (expressos em acetaldeído), acidez volátil (expressa em ácido acético), ésteres totais (expressos em acetato de etila), alcoóis superiores (expressos pela soma dos alcoóis *n*-propílico, isobutílico e isoamílico), furfural e hidroximetilfurfural (BRASIL, 2009). Tais compostos, presentes em diversas concentrações nas diferentes bebidas alcoólicas, exercem grande influência nas características sensoriais das mesmas (NYKÄNEM, 1986).

Os componentes secundários são oriundos de reações que ocorrem durante os processos de fermentação, destilação e armazenamento. Podem proporcionar ao produto aromas delicados ou agressivos, qualidades desejáveis ou indesejáveis, daí a importância do controle de seus teores no produto final (CARDOSO, 2006).

Segundo Oliveira (2001), a composição da fração de componentes voláteis não álcool da cachaça varia significativamente em função das linhagens de leveduras utilizadas na fermentação do mosto.

### 2.2.1 Acidez

Entre os ácidos, como produtos secundários da fermentação alcoólica, o ácido acético, que expressa a acidez volátil, tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das bebidas alcoólicas destiladas (NYKÄNEM, 1986).

A fermentação acética, realizada por bactérias do gênero *Acetobacter* em condição de anaerobiose, é a principal fonte do ácido acético encontrado em cachaça. Desta forma, altos níveis desse composto podem indicar a contaminação da cana ou do próprio mosto fermentativo, acarretando um aumento da acidez e diminuição do rendimento em etanol (VENTURINI FILHO, 2005; CARDOSO, 2006).

A determinação da acidez em cachaças é um assunto recorrente na literatura. Pereira et al. (2003) verificaram um teor médio de acidez volátil de 78 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro em 45 cachaças produzidas em Minas Gerais. Miranda et al. (2007) determinaram a acidez volátil em 94 marcas de cachaça, obtendo teor médio de 56 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com valores variando entre 6 e 248 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. Vilela et al. (2007) detectaram teores de acidez variando entre 18 e 289 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com valor médio de 84 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Silva et al. (2009) observaram que o conteúdo de ácido acético em cachaças varia significativamente em relação à linhagem da levedura utilizada na fermentação. Boza e Horii (1999) observaram que o teor de ácido acético na cachaça diminui com o fracionamento do destilado, principalmente no que diz

respeito à separação da fração menos volátil denominada “cauda”. Além disso, esses autores ainda verificaram que o teor de acidez da cachaça pode ser reduzido por meio da bidestilação, constatação igualmente relatada por Bizelli et al. (2000).

### **2.2.2 Aldeídos**

Os aldeídos, principalmente o acetaldeído (que constitui mais de 90% do total de aldeídos em vinhos e bebidas alcoólicas destiladas), são produtos secundários normais da fermentação alcoólica. A formação desse tipo de composto é resultado da ação de leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, desde que o mosto sofra aeração (NYKÄNEM, 1986; YOKOYA, 1995; CARDOSO, 2006). As principais reações que dão origem aos aldeídos são: a oxidação de alcoóis, a degradação oxidativa de aminoácidos e a auto-oxidação de ácidos graxos (NYKÄNEM, 1986).

Estes compostos possuem baixo ponto de ebulição (acetaldeído 21°C) e são solúveis em álcool, por este motivo suas concentrações são altas na fração “cabeça” e no início da fração “coração” (LEAUTÉ, 1990).

A intoxicação por aldeídos pode levar a sérios problemas relacionados ao sistema nervoso central. A agência Internacional de Pesquisas sobre Câncer (IARC) classifica esta substância como pertencente ao Grupo 2B (possivelmente carcinógeno a humanos) e o associa a formação de câncer de

esôfago a ingestões de grandes quantidades de bebidas alcoólicas (IARC, 1999).

No que diz respeito à cachaça, a presença de aldeídos na bebida tem sido frequentemente pesquisada como parâmetro de qualidade. Pereira et al. (2003), a partir da análise de 45 amostras de cachaças produzidas em diversas regiões de Minas Gerais, verificaram um valor médio de aldeídos de 14 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com apenas duas amostras excedendo o limite máximo de 30 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro previsto pela legislação. Analogamente, Barcelos et al. (2007) detectaram baixos níveis de aldeídos em cachaças produzidas em três regiões do estado de Minas Gerais, com valor médio de 11 mg de acetaldeído.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. No estudo de Caruso et al. (2008), entretanto, as concentrações de acetaldeído variaram desde não detectado (abaixo de 5) até 120 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro nas 60 amostras de cachaças comercializadas na cidade de São Paulo, tendo sido constatado que 31 amostras (52%) apresentaram resultados superiores ao limite máximo tolerado pela legislação.

Há limitação de informações sobre ocorrência de acetaldeído em vodcas, mas alguns trabalhos foram encontrados. Lachenmeier et al. (2009a), a partir da análise de três amostras de vodcas produzidas no Vietnam, detectaram baixos níveis de acetaldeído (não detectado a 0,6 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro). Em outro trabalho, Lachenmeier et al. (2010a), analisando 13 amostras de vodca da Ucrânia, detectaram um teor médio de acetaldeído de 0,7 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Atualmente, a legislação brasileira que estabelece os padrões de identidade e qualidade para a vodca não se refere isoladamente ao

acetaldeído, incluindo-o apenas na categoria dos congêneres, que por sua vez tem seu nível limitado em  $50 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro da bebida, sugerindo que os congêneres, individualmente, devam apresentar-se em baixas concentrações (BRASIL, 2008).

O material de destilação também pode influenciar na concentração final do acetaldeído. Nascimento et al. (1998) e Cardoso et al. (2003) observaram que cachaças destiladas em colunas recheadas com cobre apresentam um maior teor de acetaldeído, quando comparadas com aquelas destiladas em colunas compostas por aço inox, porcelana e alumínio. A explicação para estes resultados, segundo esses autores, parece estar associada a processos oxidativos do etanol facilitados pelos íons Cu (II).

O processo de retificação, entretanto, diminui os níveis de aldeídos em bebidas destilo-retificadas. Por este motivo, vodcas, que utilizam álcool retificado na sua composição, possuem baixos níveis de aldeídos, frequentemente menores que  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (NYKÄNEM, 1986).

### **2.2.3 Ésteres**

A principal origem dos ésteres, em bebidas alcoólicas, está no metabolismo secundário intracelular das leveduras durante a fermentação alcoólica (NASCIMENTO, 2007). São produzidos pela reação de esterificação entre ácidos ativados sob a forma de acetil S-CoA e alcoóis correspondentes (NYKÄNEM, 1986; NASCIMENTO, 2007).

O acetato de etila, formado por meio da reação entre o ácido acético e o etanol, é o principal éster da cachaça (cerca de 80% do total de ésteres), que em pequenas quantidades incorpora um aroma agradável de frutas, porém em grandes quantidades pode conferir à bebida um sabor indesejável e enjoativo (CARDOSO, 2006; NASCIMENTO et al., 2009). Já o lactato de etila, éster formado a partir da reação entre ácido láctico e o etanol, tem sido referenciado como segundo éster mais abundante em cachaças (cerca de 20% do total). Sua presença está relacionada com a contaminação do mosto por bactérias lácticas (NASCIMENTO, 2007).

Segundo Leauté (1990), o acetato de etila pertence à categoria de compostos com baixo ponto de ebulição (77°C), solúveis em álcool e, assim, é destilado na fase inicial do processo. Por este motivo, encontra-se em altas concentrações na fração “cabeça” e no início da fração “coração”.

Apesar da maioria das pesquisas recentes sobre o conteúdo de ésteres em cachaça (PEREIRA et al., 2003; BARCELOS et al., 2007; CARUSO et al., 2008, NASCIMENTO et al., 2009) demonstrar obediência ao limite previsto pela legislação (200 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, expressos em acetato de etila), alguns autores (MIRANDA et al., 2007; NASCIMENTO, 2007) relataram a presença de altos níveis destes compostos em cachaça, tendo sido constatada uma concentração máxima de 419 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro em um dos estudos.

Não foram encontrados estudos sobre a ocorrência de acetato de etila em vodcas brasileiras. Os poucos relatos sobre a ocorrência de acetato de etila em vodcas produzidas fora do Brasil mostram ausência ou presença em baixas concentrações. Lachenmeier et al. (2009a) não detectaram acetato de etila em

amostras de vodcas produzidas no Vietnam. Enquanto que Lachenmeier et al. (2009b), detectaram acetato de etila em apenas duas das 30 amostras de vodca comercializadas na Polônia, sendo que as concentrações encontradas foram de 0,5 e 1,3 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

#### **2.2.4 Alcoóis Superiores**

No contexto de bebidas alcoólicas, alcoóis superiores normalmente se referem aqueles alcoóis com três (propílico), quatro (butílico) ou cinco (pentílico ou amílico) átomos de carbono. Eles se originam principalmente do catabolismo secundário intracelular das leveduras que por deaminação oxidativa ou por transaminação transformam inicialmente aminoácidos em ceto ácidos. Estes últimos, por descarboxilação, formam então aldeídos os quais, por redução, finalmente se convertem nos alcoóis superiores correspondentes (BELITZ et al., 2009).

Os alcoóis superiores mais comumente presentes em cachaça são: isoamílico, amílico, isobutílico e propílico (CARDOSO, 2006). Estes compostos apresentam odor característico, contribuindo para as características sensoriais das bebidas. Esses alcoóis também apresentam propriedades biológicas, sendo considerados depressores do sistema nervoso central (CARDOSO, 2006).

Quanto ao perfil de destilação, os alcoóis superiores possuem as seguintes características: destilam na fração “cabeça” e “coração”, não

possuem pontos de ebulição acima de 200°C, são solúveis em álcool e são completa ou parcialmente solúveis em água (LEAUTÉ, 1990).

Segundo a legislação vigente para cachaça, os alcoóis superiores referem-se ao somatório dos seguintes alcoóis: isobutílico (2-metil propanol), *n*-propílico (1- propanol) e isoamílico (2-metil-1 butanol + 3 metil-1-butanol) que não deve exceder 360 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (BRASIL, 2005).

Parazzi et al. (2008) detectaram valores médios de alcoóis superiores de 312 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro em cachaça, com destaque para o álcool isoamílico, que em concentração média de 192 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro contribuiu com mais de 50% do total.

Caruso et al. (2008), também investigando alcoóis superiores em cachaças, observaram que dentre as 60 amostras analisadas, sete apresentaram níveis de alcoóis superiores acima do limite previsto pela legislação. Ainda segundo esses autores, os altos níveis de alcoóis superiores devem-se provavelmente a processos de separação inadequados na destilação.

Penteado e Masini (2009), pesquisando a presença de alcoóis superiores em 33 amostras de cachaça, encontraram um teor médio de 222 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, sendo que apenas duas amostras excederam o limite máximo previsto pela legislação. Neste estudo também foi evidenciada a predominância do álcool isoamílico dentre os alcoóis superiores, com média de 112 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Não foram encontrados relatos sobre a ocorrência de alcoóis superiores em vodcas produzidas no Brasil. Os poucos estudos encontrados sobre vodcas produzidas em outros países relatam ausência (abaixo do limite de detecção do

método) ou presença em baixas concentrações, estando tais resultados coerentes com processos de destilo-retificação pelos quais as vodcas são submetidas (LACHENMEIER et al., 2010a, ; LACHENMEIER et al., 2010b). Como citado anteriormente, na legislação brasileira vigente para vodcas não há limite específico para alcoóis superiores, apenas para o somatório de congêneres.

### **2.2.5 Furfural e hidroximetilfurfural**

O furfural e o hidroximetilfurfural (HMF) formam-se através da desidratação e degradação de pentoses e hexoses sob altas temperaturas e pH ácido (BEMILLER & HUBER, 2010).

Segundo Leauté (1990), estes compostos enquadram-se na categoria de substâncias que possuem alto ponto de ebulição (furfural 162° C; HMF 114-116°C) e são muito solúveis em água. Começam a destilar durante a metade da fração “coração”, portanto as concentrações destes compostos são mais altas a partir da metade da fração “coração” e “cauda”.

Na cachaça, altos níveis de furfural e HMF estão relacionados à presença de carboidratos no vinho, em especial açúcares residuais do caldo, e a destilação com fogo direto (CARDOSO, 2006). Outras possíveis fontes de contaminação da bebida são: tostagem interna dos barris de madeira para envelhecimento da cachaça e queima do canavial durante a colheita (MASSON et al., 2007).

A presença de furfural e HMF em bebidas é controlada devido à toxidez associada a tais substâncias. Segundo a IARC (1997), a exposição de ratos e camundongos a altas doses de furfural resulta em aumento da incidência de lesões, adenomas e carcinomas de fígado. Na cachaça, o nível tolerado de furfural e HMF, somados, é  $5 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro (BRASIL, 2005)

Miranda et al. (2007) evidenciaram baixos teores de furfural (média de  $0,1 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) em 94 amostras de cachaça, com valor máximo de  $1 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro.

Entretanto, Souza et al. (2009) investigando 30 amostras de cachaça detectaram um valor médio bem maior para a soma de furfural e HMF,  $4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro. Os resultados encontrados variaram entre 1 e  $9 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro, sendo que nove (30%) amostras continham teores acima do limite previsto pela legislação correspondente.

Zacaroni et al. (2011), a partir da caracterização de 12 amostras de cachaça da região Sul de Minas Gerais, demonstraram que 10 destas estavam com valores acima do limite permitido pela legislação, com concentrações variando de 4 a  $40 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro.

Masson et al. (2007) observaram diferenças estatisticamente significativas no conteúdo de furfural de cachaças artesanais produzidas a partir de cana com e sem queima prévia, evidenciando valores mais baixos em cachaças obtidas de cana sem queima prévia.

## 2.3 OUTROS CONTAMINANTES

### 2.3.1 Metanol

O metanol, assim como o carbamato de etila, é considerado um contaminante orgânico. É originado a partir da degradação da pectina, que no caso da cachaça está presente na cana de açúcar (CARDOSO, 2006).

O principal efeito tóxico do metanol é exercido sobre o sistema nervoso, particularmente nos nervos ópticos e na retina. A ingestão de grandes quantidades de metanol pode levar ao coma e até mesmo a morte. No corpo, os produtos formados a partir de sua oxidação são o formaldeído e o ácido fórmico, ambos tóxicos. Devido à lentidão com a qual é eliminado, deve ser considerado como um agente tóxico de efeito cumulativo. Ainda que exposições isoladas a pequenas doses de metanol não causem efeitos prejudiciais consideráveis, quando se tornam diárias podem resultar em acúmulo de metanol suficiente para provocar danos à saúde (PEREIRA & ANDRADE, 1998).

Segundo a legislação que estabelece o Padrão de Identidade e Qualidade de cachaças, o limite máximo permitido para metanol é 20 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (BRASIL, 2005).

Há vários estudos sobre a ocorrência de metanol em cachaças. Miranda et al. (2007), a partir de um estudo em 94 amostras de cachaça produzidas em diferentes estados do Brasil, verificaram a presença de um teor médio de

metanol de 8 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com valores variando entre não detectado e 38 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. Caruso et al. (2010), caracterizando quimicamente 61 amostras de cachaça, encontraram níveis de metanol que variaram de não detectado (<5 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) a 10,0 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, ou seja, nenhuma das amostras excedia o limite máximo previsto pela legislação correspondente. Zacaroni et al (2011), por sua vez, não detectaram a presença de metanol em 12 amostras de cachaça produzidas na região Sul de Minas Gerais.

Com relação à ocorrência de metanol em vodcas, não foram encontrados estudos centrados em vodcas produzidas no Brasil. De qualquer forma, o limite máximo previsto na legislação brasileira para vodcas é de 20 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (BRASIL, 2008). No contexto internacional, Lachenmeier et al. (2009a), mediante análise de diferentes tipos de bebidas produzidas no Vietnã, verificaram que aquelas definidas como vodca apresentaram baixos teores de metanol (de não detectado a 1 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro). Em outro estudo, Lachenmeier et al. (2010a), analisando 13 marcas de vodcas da Ucrânia, detectaram um teor médio de metanol de 4 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

### **2.3.2 Contaminantes inorgânicos: cobre, arsênio e chumbo**

O cobre é um metal largamente utilizado nos aparatos de destilação de bebidas alcoólicas, principalmente em alambiques. Sua utilização neste setor

se deve às vantagens proporcionadas por este composto no tocante às características sensoriais do produto e à catálise de reações favoráveis entre os componentes do vinho (CARDOSO, 2006). Entretanto, a formação de carbonato básico de cobre (azinhavre) nas paredes internas dos alambiques pode contaminar o destilado por meio de sua dissolução pelos vapores alcoólicos ácidos (YOKOYA, 1995; BOZA & HORII, 1999; CARDOSO, 2006; ZACARONI et al., 2011).

O excesso de cobre pode ser tóxico devido à afinidade do cobre com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas. Sua presença em excesso está associada a várias doenças, como epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como a perda do paladar (SARGENTELLI et al., 1996).

Garbin et al. (2005) analisaram 25 amostras de cachaça artesanal produzidas em diferentes microrregiões do Rio Grande do Sul quanto ao teor de cobre. Os autores detectaram concentrações variando entre 0,2 e 22 mg.L<sup>-1</sup>, com valor médio de 6 mg.L<sup>-1</sup>, excedendo assim o limite máximo estabelecido na legislação para cachaças (5 mg.L<sup>-1</sup>). Miranda et al. (2007), analisando o teor de cobre em 94 amostras de cachaça, encontram concentrações entre não detectado e 12 mg.L<sup>-1</sup> com teor médio de 3 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que 15% das amostras excediam o limite máximo previsto na legislação. Zacaroni et al. (2011), analisando 12 amostras de cachaça produzidas na região Sul de Minas Gerais, observaram que 17% delas estavam acima do limite para cobre estabelecido pela legislação correspondente.

Segundo Bizelli et al. (2000), a dupla destilação pode reduzir os níveis de cobre em cachaças, visto que os vapores hidroalcoólicos ácidos, responsáveis pela dissolução do azinhavre, destilam principalmente na fração

“cauda” da primeira destilação e que apenas a fração “coração” é redestilada. Complementarmente, Boza e Horii (2000) evidenciaram que os níveis de cobre e ácidos nas diversas frações do destilado estão diretamente relacionados, apresentando-se em concentrações mais elevadas na fração “cauda”.

No contexto da ocorrência de cobre em vodcas, não foram encontrados estudos centrados em bebidas produzidas no Brasil. De qualquer forma, o limite máximo previsto na legislação brasileira para vodcas é de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL, 2008). Em âmbito internacional, Lachenmeier et al. (2010a), ao analisarem 13 marcas de vodcas da Ucrânia, observaram um teor médio muito baixo de cobre ( $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Outros contaminantes inorgânicos que podem estar presentes em bebidas alcoólicas, como chumbo e arsênio, são provenientes de soldas metálicas e certos tipos de embalagens, respectivamente (CARDOSO, 2006). A legislação brasileira para vodca e cachaça, devido a alta toxidez destes contaminantes (CHEN et al., 1992; MOREIRA & MOREIRA, 2004), estabelece as seguintes tolerâncias para arsênio e chumbo:  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 2005; BRASIL, 2008).

Não foram encontrados quaisquer estudos sobre a ocorrência de arsênio em cachaças e vodcas. Quanto ao chumbo, poucos estudos também foram encontrados. Lachenmeier et al. (2010a), ao analisarem 13 marcas de vodcas da Ucrânia, encontraram uma concentração média de chumbo de  $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## 2.4. BEBIDAS

### 2.4.1 Cachaça

De acordo com Instrução Normativa N° 13, de 29 de junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% vol., a 20 °C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g.L<sup>-1</sup>, expressos em sacarose. Ainda de acordo com a Instrução, caso a cachaça seja adicionada de açúcares entre 6 e 30 g.L<sup>-1</sup> (máximo tolerado), ela passará a ser denominada cachaça adoçada.

A Instrução Normativa 13/2005 também define aguardente de cana, que difere da definição de cachaça quanto à origem (local de produção), teor alcoólico e processo de produção. De acordo com tal Instrução, aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% vol., a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. Os mesmos princípios quanto à adição de açúcar, presentes na definição de cachaça, são aplicados à aguardente de cana.

Como visto, as definições de cachaça e aguardente de cana se entrelaçam. Por exemplo, toda cachaça, em princípio, pode ser enquadrada na

definição de aguardente de cana, porém o inverso não é verdadeiro. Observa-se que o uso da denominação “cachaça” tem sido mais comum em décadas recentes, inclusive para se referir as duas bebidas (aguardente de cana e cachaça), como faremos na presente pesquisa.

Apesar do estabelecimento de padrões de identidade pelo MAPA, os métodos de produção da cachaça variam enormemente no Brasil, particularmente quando se observa as etapas de destilação e de preparos do mosto e de leveduras (pé-de-cuba). A destilação é geralmente realizada de forma descontínua em alambiques ou de forma contínua em colunas. Apesar de não ser previsto em legislação, tais diferenças nos métodos de destilação levam a produção das chamadas “cachaças de alambique” e “cachaças de coluna”. Ao contrário das cachaças de alambique, as cachaças de coluna são tipicamente adoçadas, produzidas em maior escala e de preços normalmente mais baixos (NÓBREGA et al., 2009). Estima-se que do total de cachaça produzida no Brasil, 38% e 62% sejam de alambique e de coluna, respectivamente (GUIA OFICIAL DA CACHAÇA, 2005).

A Instrução Normativa 13/2005 ainda estabelece padrões, entre outros aspectos, acerca da composição química e da presença de contaminantes na bebida, tal como mostrado na Tabela 1.

O processo de fabricação da cachaça consiste essencialmente na fermentação alcoólica do mosto de cana-de-açúcar e posterior destilação do vinho (mosto fermentado). A composição do vinho é de 88 a 93% de água e 7 a 12% de etanol, além de pequenas concentrações de congêneres não álcool (ácidos, ésteres, furfural, álcool amílico, isoamílico, propílico, butílico, entre outros). Da destilação do vinho, resultam duas frações, denominadas flegma

(destilado) e vinhaça (resíduo não destilado) (LIMA et al., 2001; VENTURINI FILHO, 2005; CARDOSO, 2006).

**Tabela 1 – Padrão para a composição química de cachaças e limites de contaminantes orgânicos e inorgânicos.**

| <b>Congêneres</b>  | <b>Máximo</b> | <b>Mínimo</b> |
|--|---------------|---------------|
| -Acidez volátil, expressa em ácido acético em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro   | 150           | -             |
| -Ésteres totais, expressos em acetato de etila, em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 200           |               |
| -Aldeídos totais, em acetaldeído, em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 30            | -             |
| - Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural, em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro   | 5             | -             |
| - Soma dos alcoóis isobutílico (2-metil propanol), <i>n</i> -propílico (1- propanol) e isoamílicos (2-metil -1 butanol + 3 metil-1-butanol), em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro | 360           | -             |
| - Soma dos congêneres em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 650           | 200           |
| <b>Contaminantes orgânicos</b>   |               |               |
| - Álcool metílico, expresso em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 20            | -             |
| - Álcool sec-butílico, (2-butanol), em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 10            |               |
| - Álcool <i>n</i> -butílico (1-butanol), em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro   | 3             |               |
| - Carbamato de etila, expresso em µg.L <sup>-1</sup>   | 150           |               |
| - Acroleína (2- propenal), expressa em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro  | 5             |               |
| - Diacetil (2,3-butanodiona), expresso em mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro   | 2             |               |
| <b>Contaminantes inorgânicos</b>   |               |               |
| Cobre (Cu), expresso em mg.L <sup>-1</sup>   | 5             |               |
| Arsênio (As), expresso em µg.L <sup>-1</sup>   | 100           |               |
| Chumbo (Pb), expresso em µg.L <sup>-1</sup>  | 200           |               |

**Adaptado de Brasil (2005).**

A destilação influencia nas características sensoriais das bebidas pela alteração nas quantidades de compostos voláteis absolutos e relativos resultantes, bem como pelas reações químicas que ocorrem devido ao aquecimento (OLIVEIRA, 2001; CARDOSO, 2006).

O aparato de destilação pode funcionar de modo contínuo ou descontínuo. No modo descontínuo, um volume fixo de mosto fermentado é destilado até esgotamento do seu componente etanólico, gerando o flegma e a vinhaça. Este tipo de destilação realiza-se em alambiques simples, de um só corpo ou em aparelhos de dois e três corpos, e equivale a uma destilação simples, resultando em um destilado que pode ser dividido, de acordo com o teor alcoólico e composição química, em 3 frações (LIMA et al., 2001; VENTURINI FILHO, 2010).

A primeira fração do destilado (destilado de “cabeça”) apresenta elevada graduação alcoólica (65-70% de etanol) e é rica em ésteres, aldeídos, metanol, acetato de etila e outros compostos voláteis. Constitui cerca de 5 a 10% do volume total a ser destilado. A segunda fração (destilado de “coração”), que representa 80% do volume a ser destilado, corresponde à aguardente propriamente dita, a qual possui graduação alcoólica de 45-50% de etanol e uma menor quantidade de compostos indesejáveis. Já a terceira fração (destilado de “cauda”), também conhecida como “água fraca”, corresponde a 10% do total a ser destilado, constituída por elementos mais pesados, menos voláteis que o etanol e com maior afinidade pela água, tais como, furfural e alcoóis superiores. A “cauda” é coletada a partir de uma graduação alcoólica do destilado entre 38% e aproximadamente 10% de etanol (LIMA et al., 2001; VENTURINI FILHO, 2010).

No modo contínuo, o mosto fermentado é alimentado continuamente no aparelho de destilação, com retirada contínua de vinhaça e destilado. Este tipo de destilação realiza-se em colunas de destilação e a separação dos componentes secundários é feita pela retirada de vapores em alturas determinadas da coluna de acordo com a natureza das impurezas. O tipo de coluna utilizada é determinante para a composição química do destilado. Na produção de cachaças são utilizadas colunas de baixo grau, também chamadas de colunas de esgotamento, que produzem destilados de teor alcoólico variando de 35 a 65% de etanol. Já os destilados obtidos em colunas de alto grau, mais adequadas a outros processos de produção, tais como o de álcool neutro, possuem concentrações alcoólicas maiores (em torno de 95% vol. de teor alcoólico) e são parcialmente purificados. A graduação alcoólica dos destilados obtidos nos diferentes tipos de coluna é obtida em função do número de pratos superpostos, ou seja, quanto maior o número de pratos de uma coluna maior sua capacidade de concentração alcoólica (LIMA et al., 2001; VENTURINI FILHO, 2010).

#### **2.4.2 Vodca**

Segundo a legislação brasileira, vodca é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54% vol., a 20°C, obtida de álcool etílico potável de origem agrícola, ou destilados alcoólicos simples de origem agrícola retificados, seguidos ou não de filtração através de carvão ativo, como forma de atenuar os

caracteres organolépticos da matéria-prima original, podendo ser aromatizada com substâncias naturais de origem vegetal, e adicionada de açúcares até dois gramas por litro (BRASIL, 2008). As concentrações admitidas nesta normativa para congêneres, metanol, cobre e chumbo são: 50 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, 20 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, 5 mg.L<sup>-1</sup> e 0,2 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente. Não há referência de limites para carbamato de etila (BRASIL, 2008).

Como observado anteriormente, a legislação estabelece que a vodca brasileira pode ser obtida a partir de dois produtos pré-elaborados (álcool etílico potável de origem agrícola ou destilado alcoólico simples de origem agrícola retificado), portanto é conveniente o entendimento do que sejam os mesmos.

Entende-se por álcool etílico potável de origem agrícola o produto com graduação alcoólica mínima de 95% vol., a 20°C, obtido pela destilo-retificação de mosto proveniente unicamente de matéria-prima de origem agrícola, de natureza açucarada ou amilácea, resultante da fermentação alcoólica, como também o produto da retificação de aguardente ou de destilado alcoólico simples. Por sua vez, destilado alcoólico simples de origem agrícola é definido como o produto com graduação alcoólica superior a 54 e inferior a 95% vol., a 20°C, destinado à elaboração de bebida alcoólica e obtido pela destilação simples, ou por destilo-retificação parcial seletiva, de mosto ou subproduto proveniente unicamente de matéria-prima de origem agrícola de natureza açucarada ou amilácea, resultante da fermentação alcoólica (BRASIL, 2009).

Apesar da vodca brasileira ter a opção de ser obtida por destilação simples, sabe-se que a bebida, tanto a produzida no Brasil como em outros países, é tradicionalmente preparada a partir do chamado “neutral spirit”, “neutral alcohol” ou, como conhecido no Brasil, o álcool neutro (MURTAGH,

1999). Segundo a legislação brasileira, esse álcool se enquadra na definição de álcool etílico potável de origem agrícola dada pela legislação brasileira.

Álcool neutro é um dos tipos de álcool hidratado, outros são o álcool industrial e o álcool de baixa qualidade. O neutro é o de melhor qualidade, sendo próprio para qualquer aplicação que envolve o consumo humano, principalmente no segmento de bebidas, cosmético e farmacêutico. É virtualmente isento de qualquer impureza (produtos secundários da fermentação) e seu nome “neutro” decorre do odor típico de álcool, diferente, portanto, de um álcool que contenha traços de alguma impureza. Mesmo assim, dependendo da aplicação, pode-se tolerar a presença de traços de algumas impurezas (ZARPELON, 2011). Uma especificação de álcool neutro é dada a seguir.

**Tabela 2 – Especificações para álcool neutro.**

| <b>Especificação Típica de Álcool Neutro</b>          |  |
|---|--|
| Massa específica a 20°, g.mL <sup>-1</sup> , máximo   | 0,8071                                     |
| Grau Alcoólico, % v/v, mínimo                         | 96,1                                       |
| Acidez, em ácido acético, mg.L <sup>-1</sup> , máximo | 10   |
| Condutividade, µS.m <sup>-1</sup> , máximo            | 50   |
| Teste de Permanganato a 20°C, mínimo                  | 30   |
| Absorbância, 220 nm, máximo                           | 0,30                                       |
| 230 nm, máximo  | 0,18                                       |
| Acetal, mg.L <sup>-1</sup>                            | Não detectável                             |
| Acetona, mg.L <sup>-1</sup>                           | Não detectável                             |
| Alcoóis superiores, mg.L <sup>-1</sup> , máximo       | 5  |
| Aldeídos, mg.L <sup>-1</sup> , máximo                 | 5  |
| Crotonaldeído, mg.L <sup>-1</sup>                     | Não detectável                             |
| Ésteres, mg.L <sup>-1</sup> , máximo                  | 5  |
| Metanol, mg.L <sup>-1</sup> , máximo                  | 10   |
| Aspecto   | Límpido e isento de materiais em suspensão |
| Teste sensorial                                       | Livre de odores estranhos                  |

Fonte: Zarpelon (2011) – fonte web: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01\\_121\\_22122006154842.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01_121_22122006154842.html).

Segundo Alcarde (2010), a vodca pode ser classificada como uma bebida destilada não congênica, ou seja, que não possui padrões definidos relacionados à matéria prima da qual o mosto fermentado foi obtido. Desta forma, a mesma pode ser proveniente da retificação de um destilado obtido de diferentes matérias primas de origem agrícola. Por este motivo, o autor destaca que a matéria prima e o processo de fermentação tem menor influência na qualidade da bebida do que o grau de retificação necessário para a obtenção da pureza desejada do álcool potável.

A operação de retificação consiste em uma técnica de separação baseada na volatilidade das substâncias e na solubilidade das mesmas no etanol, sendo, entretanto, bem mais eficiente para a concentração de compostos voláteis que a destilação simples. No âmbito industrial, esta prática é utilizada para aumentar a concentração alcoólica do destilado bem como para permitir a purificação do mesmo através da remoção efetiva dos congêneres. Normalmente, o aparato de destilo-retificação é composto por 4 ou 5 colunas de destilação seqüenciais, onde o etanol do vinho é concentrado e purificado a medida que passa pelas colunas de destilação, purificação e retificação (ALCARDE, 2010).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL:

Determinar os níveis de congêneres (componentes voláteis "não álcool"), carbamato de etila e outros contaminantes em cachaças e vodcas de consumo popular no Brasil.

#### 3.2 ESPECÍFICOS:

- Determinar o teor alcoólico real, a acidez total e os níveis dos seguintes congêneres: acidez volátil (expressa em ácido acético), aldeídos (expressos em acetaldeído), ésteres (expressos em acetato de etila), alcoóis superiores e furfural;

- Determinar os níveis do contaminante orgânico carbamato de etila;

- Determinar os níveis de outros contaminantes (orgânicos e inorgânicos): álcool metílico (metanol), cobre, chumbo e arsênio;

- Comparar os resultados obtidos com os valores fixados pelas respectivas normas do MAPA para cachaça e vodca.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS

Cachaças e vodcas vinculadas a 23 e 21 marcas comerciais, respectivamente, todas de consumo popular e produzidas legalmente em diversas partes do Brasil, foram adquiridas entre os meses de maio e dezembro de 2010 junto à distribuidora de bebidas Imigrantes Mercantil Ltda ([www.imigrantesbebidas.com.br](http://www.imigrantesbebidas.com.br)), São Paulo-SP. Na medida do possível e com intuito de obter uma melhor representação do nível de carbamato de etila e de outros parâmetros químicos nas bebidas, foram adquiridas duas amostras (garrafas) por marca, o que resultou em um universo de 80 amostras, sendo 46 de cachaça (todas as 23 marcas foram obtidas em duplicata) e 34 de vodca (13 marcas obtidas em duplicata). Para fins deste trabalho, foram consideradas cachaças e vodcas de consumo popular aquelas distribuídas para todo o Brasil e com preços estipulados até um valor máximo de R\$20,00 por embalagem (garrafa) de 600 a 1.000 mL.

Para vodca foram coletadas as seguintes marcas: Smirnoff, Orloff, Natasha, Leonoff, Askov, Stoliskoff, Bowoyka, Izbica, Kriskoff, Mais por Menos, Moscowita, Rajska, Zvoncar Dubar, Stolin, Barkov, Balalaika Black, Stockholm, Slova, Bolvana, Snovik, Skyy.

No tocante as cachaças, foram coletadas as seguintes marcas: Ypióca Prata, Ypióca Ouro, Pitu, Pedra 90 Branca, Pedra 90 Prata, Mais por Menos,

Branquinha da Moenda, Brasuka, Caninha do Barril, Caninha da roça, Caninha chapéu de palha ouro, Caninha chapéu de palha prata, Jamel Branca, Jamel Prata, Janaina, Pirassununga 51, São Francisco, São Jorge, Sapupara Ouro, Tatuzinho, Vat 45 ouro, Velho barreiro, Velho barreiro gold.

As características gerais das bebidas, por marca, incluindo designação, estabelecimento produtor, local de produção, graduação alcoólica, ingredientes, cor da bebida, lote de fabricação, processo de destilação, entre outras, foram obtidas a partir de informações disponíveis nos rótulos dos produtos.

Resumos das informações constantes nos rótulos das cachaças e vodcas estão disponíveis nas tabelas 3 e 6, respectivamente, da secção 5 (resultados e discussão) deste trabalho. Por questões éticas, as marcas das cachaças e vodcas foram substituídas por códigos em todas as tabelas de resultados. É importante ressaltar que as características das cachaças analisadas neste trabalho (a saber: adoçadas, de preços baixos e produzidas em grande escala/distribuídas para todo o Brasil) se enquadram nos atributos para os quais, de acordo com Nóbrega et al. (2009), convergem as chamadas “cachaças industriais” ou cachaças destiladas em colunas (“cachaças de coluna”).

Uma vez levantadas todas as informações nos rótulos das bebidas, as mesmas foram codificadas e armazenadas em sala mantida em temperatura de 18°C no Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas (LABTOX) do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), local onde foram realizadas as determinações analíticas.

## 4.2. SOLVENTES E REAGENTES

As marcas dos solventes e reagentes utilizados nas determinações analíticas são descritas a seguir. Carbamato de etila, componentes secundários (acetato de etila, acetaldeído, alcoóis superiores), metanol, furfural e 1-pentanol da marca Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), etanol absoluto grau ACS e ácido nítrico de alta pureza da marca Carlo Erba (Rodano, Itália), hidróxido de sódio p.a grau ACS (Merck, Darmstadt, Alemanha), fenolftaleína (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), Solução eletrolítica de alumínio de potássio/cloreto de sódio (Gibertini, Milão, Itália) e as soluções de cobre, chumbo, arsênio, nitrato de paládio e nitrato de magnésio da marca Fluka (Suíça).

## 4.3. SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE ACETALDEÍDO, ALCOÓIS SUPERIORES, ACETATO DE ETILA, METANOL E FURFURAL POR CROMATOGRAFIA GASOSA - DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

As soluções de referência dos componentes secundários (acetaldeído, acetato de etila e alcoóis superiores), metanol, furfural e padrão interno (1-pentanol) foram preparadas a partir de diluições de soluções-estoque. As soluções-estoque continham as seguintes concentrações, em mg por 100mL de solução: acetaldeído: 7661, acetato de etila: 1981, n-propílico: 1797, isobutílico: 1661, isoamílico: 3435, metanol: 964 e furfural: 247. A solução-estoque de padrão interno continha 3238 mg de 1-pentanol por 100mL de solução. Foi utilizado etanol grau ACS como solvente no preparo das soluções.

Alíquotas das soluções estoque foram misturadas e diluídas em etanol a 45%, obtendo-se sete concentrações. Estas soluções foram utilizadas para construção das respectivas curvas analíticas. Por meio de regressão linear, foram determinados a equação da curva e o coeficiente de correlação.

#### 4.4. SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE CARBAMATO DE ETILA POR CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

As soluções-referência de carbamato de etila foram preparadas a partir de diluições da solução-estoque que continha  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Alíquotas da solução-estoque foram diluídas em etanol a 40%, obtendo-se cinco concentrações ( $50, 100, 150, 300, 500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Estas soluções foram utilizadas para construção da curva analítica. Por meio de regressão linear, foram determinados a equação da curva e o coeficiente de correlação.

#### 4.5 SOLUÇÕES-REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE COBRE, ARSÊNIO E CHUMBO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA – FORNO DE GRAFITE.

As soluções-referência de cobre, arsênio e chumbo foram preparadas a partir de diluições da solução-estoque que continham  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  cada. Alíquotas da solução-estoque foram diluídas em solução hidroalcoólica a 45% com 1% de ácido nítrico, obtendo-se concentrações  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para cobre e  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para chumbo e arsênio. Estas soluções foram utilizadas para construção

da curva analítica. Por meio de regressão linear, foram determinados a equação da curva e o coeficiente de correlação.

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA (CE)

As amostras foram submetidas à metodologia já consolidada para análise do CE na cachaça, de acordo com Nóbrega et al. (2009) e Nóbrega et al. (2011). Um autosampler Agilent 6873 foi utilizado para introduzir, em modo splitless, 1  $\mu\text{L}$  de cada amostra em uma coluna capilar (Carbowax, 60 m x 0,32 mm x 1  $\mu\text{m}$ ) instalada em cromatógrafo gasoso (CG) Agilent 6890 acoplado a um detector seletivo de massa (MS) Agilent 5973. O MS foi operado em modo de impacto eletrônico com uma energia de ionização de 70 eV, com hélio a 1,5  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  como gás de arraste. O forno do CG foi inicialmente mantido a 90°C (2 min), seguido por um incremento a 10°C. $\text{min}^{-1}$  até 150°C (0 min) e então a 40°C. $\text{min}^{-1}$  até 230°C. A temperatura do injetor foi de 250°C e a interface do CG com o MS foi mantida a 230°C. A quantificação foi realizada no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) para o fragmento de massa (m/z) 62. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram fixados em 10 e 50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DE TEOR ALCOÓLICO REAL

Foi determinado utilizando-se 100 mL da amostra, destilando-se cerca de 75% do volume inicial, o qual foi recolhido em balão volumétrico de 100 mL a temperatura ambiente, aferindo-se o restante com água ultra pura. O grau

alcoólico real foi obtido a partir de medidas a 20°C, com o auxílio de um densímetro automático digital de leitura direta (Anton Paar® DMA 4500) e os resultados expressos em % v/v de etanol.

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ VOLÁTIL

A acidez volátil foi mensurada por volumetria de neutralização, com a utilização de solução de hidróxido de sódio 0,02 mol.L<sup>-1</sup> em presença de fenolftaleína 1%, após separação dos compostos voláteis da amostra através da destilação por arraste de vapor em destilador eletrônico Gibertini. Na destilação por arraste de vapor foram destilados 10mL da amostra obtendo-se um volume final de 200 mL. Os resultados foram expressos em mg de ácido acético por 100 mL de álcool anidro.

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DE METANOL, ACETALDEÍDO, ACETATO DE ETILA, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL

As determinações de acetato de etila, acetaldeído, metanol, alcoóis superiores e furfural foram realizadas por meio de cromatógrafo gasoso CG (Thermo/Trace GC Ultra), software ChromQuest 4.1, equipado com coluna Carbowax de 20m (60m x 0,25mm x 1µm) e detector de ionização de chama (FID). A quantificação foi feita por padronização interna, utilizando 1-pentanol.

Foi introduzido 1  $\mu\text{L}$  de cada amostra através do sistema de injeção automática no modo splitless. A temperatura inicial do forno do CG foi de  $60^{\circ}\text{C}$ , seguido por um incremento a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $200^{\circ}\text{C}$ . A temperatura do injetor foi de  $230^{\circ}\text{C}$ . A partir das curvas de calibração, as concentrações de cada analito foram obtidas em  $\text{mg}\cdot 100\text{ mL}^{-1}$ , entretanto, para expressar os resultados conforme exigido pela legislação em vigor, estes valores foram convertidos para  $\text{mg}/100\text{mL}$  de álcool anidro (aa) utilizando-se a graduação alcoólica de cada bebida.

#### 4.10 DETERMINAÇÃO DE COBRE, CHUMBO E ARSÊNIO.

Cobre, chumbo e arsênio foram analisados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Foi utilizado um Espectrômetro Thermo Scientific, modelo GFS 97, software SOLAAR, com corretor de fundo por lâmpada de Deutério. Um auto-amostrador GFS 97 e um tubo de grafite com aquecimento longitudinal utilizando Argônio como gás de purga, a uma temperatura de injeção de  $40^{\circ}\text{C}$  e comprimento de onda de  $249,2\text{nm}$  para Cu,  $283,3\text{nm}$  para Pb e  $197,2\text{nm}$  para As. Para cada um dos elementos foram programadas rampas de temperatura diferentes. A análise quantitativa foi realizada através do método de padrão externo e os resultados expressos em miligrama por litro para cobre e microgramas por litro para chumbo e arsênio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS CACHAÇAS AMOSTRADAS

Os preços por litro e as características gerais das 23 marcas de cachaça amostradas neste trabalho, de acordo com informações disponíveis nos rótulos dos produtos, são apresentados na Tabela 3. Por questões éticas, as marcas e os estabelecimentos produtores foram substituídos por códigos numéricos e alfabéticos, respectivamente.

Ressalta-se que a maioria das cachaças avaliadas neste trabalho se enquadra nos atributos típicos descritos por Nóbrega et al. (2011) para as chamadas “cachaças industriais” ou “cachaças de coluna”, a saber: preços relativamente baixos, adoçadas e produzidas em larga escala. Tal enquadramento foi corroborado por informações levantadas junto ao MAPA e aos “sites” oficiais das empresas na internet.

Quanto à origem, observa-se que a maior parte (52%) das marcas de cachaça é elaborada no estado de São Paulo. Tendo em vista que o estado de São Paulo é responsável por 45% (SAKAI, 2012) da produção nacional de cachaça, essa amostragem por origem mostra-se bem representada nesse aspecto.

**Tabela 3 – Preço, coloração, designação e características gerais das cachaças amostradas, de acordo com informações disponíveis nos rótulos.**

| Marca | Ingredientes   | Origem | Designação                     | Cor da bebida  | Estab. produtor | Preço por litro (R\$) |
|-------|--|--------|--------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| 01    | Cana-de-açúcar, açúcar e água.   | RS     | Cachaça adoçada                | Branca         | A               | 2,89                  |
| 02    | Aguardente de cana envelhecida e aguardente de cana.   | CE     | Aguardente de cana envelhecida | Amarelo claro  | B               | 17,69                 |
| 03    | Destilado de mosto fermentado de cana-de-açúcar e açúcar.                                    | PE     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | C               | 5,53                  |
| 04    | Destilado alcoólico simples de cana de açúcar e açúcar de cana.                              | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | D               | 8,63                  |
| 05    | Fermentado destilado de cana-de-açúcar e açúcar de cana.                                     | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | D               | 8,63                  |
| 06    | Fermentado destilado de cana-de-açúcar e açúcar de cana.                                     | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | D               | 10,34                 |
| 07    | Destilado de mosto fermentado de cana-de-açúcar.   | MG     | Cachaça                        | Marrom         | E               | 20,70                 |
| 08    | Aguardente de cana envelhecida e aguardente de cana e sacarose.                              | CE     | Aguardente de cana envelhecida | Amarelo escuro | B               | 16,65                 |
| 09    | Aguardente de cana açúcar e água.  | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | F               | 13,16                 |
| 10    | Aguardente de cana, açúcar, corante caramelo e água.   | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Amarelo        | F               | 15,36                 |
| 11    | Destilado do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, açúcar de cana e água potável.     | PR     | Cachaça adoçada                | Branca         | G               | 9,46                  |
| 12    | Destilado alcoólico simples de cana, açúcar de cana e água potável.                          | PR     | Cachaça adoçada                | Branca         | G               | 22,83                 |
| 13    | Mosto fermentado obtido do caldo de cana de açúcar e açúcar.                                 | PE     | Cachaça adoçada                | Branca         | H               | 11,38                 |
| 14    | Cachaça, açúcar, corante caramelo.   | SP     | Cachaça adoçada envelhecida    | Amarelo        | I               | 17,76                 |
| 15    | Cachaça e açúcar.  | SP     | Cachaça adoçada                | Branca         | I               | 17,76                 |
| 16    | Destilado de mosto fermentado de caldo de cana de açúcar e açúcar de cana.                   | SP     | Cachaça adoçada                | Branca         | J               | 8,27                  |
| 17    | Fermentado destilado de cana de açúcar envelhecido, açúcar, corante caramelo e água.         | SP     | Aguardente de cana envelhecida | Amarelo escuro | K               | 20,60                 |
| 18    | Aguardente de cana, aguardente de cana bidestilada e água.                                   | SP     | Cachaça                        | Branca         | L               | 27,35                 |
| 19    | Cachaça, açúcar e água.  | SP     | Cachaça adoçada                | Branca         | F               | 10,34                 |
| 20    | Destilado de mosto fermentado de caldo de cana de açúcar e açúcar.                           | SP     | Aguardente de cana adoçada     | Branca         | J               | 13,52                 |
| 21    | Aguardente de cana de açúcar e água  | RS     | Cachaça                        | Branca         | M               | 28,54                 |
| 22    | Aguardente de cana envelhecida, aguardente de cana, açúcar, caramelo e água desmineralizada. | RJ     | Cachaça envelhecida            | Amarelo        | N               | 20,60                 |
| 23    | Aguardente de cana envelhecida, aguardente de cana e sacarose.                               | CE     | Aguardente de cana envelhecida | Amarelo escuro | B               | 15,60                 |

No que diz respeito à designação, das 23 marcas analisadas, 3 (13,0%) eram designadas como “cachaça”, 7 (30,5%) como “cachaça adoçada”, 7 (30,5%) como “aguardente de cana adoçada”, 2 (9,0%) como “cachaça envelhecida” e 4 (17,0%) como “aguardente de cana envelhecida”.

À luz da Instrução Normativa 13/2005 do MAPA, a marca 10 apresenta não conformidade em relação aos ingredientes e designação informados no rótulo. No rótulo desta marca, designada como “aguardente de cana”, consta o corante caramelo como ingrediente, o qual é permitido (objetivando padronização de cor) apenas para as bebidas “envelhecidas” (BRASIL, 2005). Vale destacar ainda possível não conformidade da marca 07, que apesar de não apresentar a designação “envelhecida” nem constar o uso do corante caramelo no rótulo, a bebida apresenta-se com coloração marrom.

Quanto ao preço dos produtos, observamos que os valores variaram entre R\$ 2,89 e R\$ 28,54 por litro de cachaça, com valor médio de R\$ 15,23. A maioria das marcas (74%) se situa na faixa de até R\$ 18,00 por litro. Apesar das marcas 07, 12, 17, 18, 21 e 22 terem seus preços situados acima do nível máximo delimitado por esta pesquisa (até R\$20,00 por embalagem de 600 a 1.000 mL), elas foram incluídas na amostragem devido a sua tradição e notória relevância no mercado.

## 5.2. TEORES DE ETANOL (GRAU ALCOÓLICO REAL), METANOL, CONGÊNERES (ACIDEZ VOLÁTIL, ALDEÍDOS, ÉSTERES, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL), CARBAMATO DE ETILA (CE), METAIS PESADOS (COBRE E CHUMBO) E ARSÊNIO NAS CACHAÇAS AMOSTRADAS

Os resultados das determinações dos níveis de etanol (grau alcoólico real), metanol, carbamato de etila, cobre, acidez volátil (em ácido acético), aldeídos (em acetaldeído), ésteres (em acetato de etila) e alcoóis superiores (*n*-propílico, isobutílico e isoamílico) nas 23 marcas de cachaça são mostrados na Tabela 4, e um resumo dos resultados (valores mínimos, máximos e médios encontrados) apresentado na Tabela 5. Os resultados referentes a chumbo, arsênio e furfural não são apresentados nas Tabelas 4 e 5 porque os níveis destes parâmetros, em todas as amostras, ficaram abaixo dos limites de quantificação (LQ) do método, a saber: chumbo ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), arsênio ( $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e furfural ( $1,1 \text{ mg.}100 \text{ mL}^{-1}$  álcool anidro).

**Tabela 4 – Níveis\* de etanol (grau alcoólico real), acidez volátil (em ácido acético), ésteres (em acetato de etila), alcoóis superiores (*n*-propílico, isobutílico e isoamílico), soma dos congêneres, metanol, carbamato de etila e cobre nas cachaças amostradas.**

| Marca | Grau alcoólico Real (%vol.) | Congêneres (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro) |          |          |                     |             |            |                     | Contaminantes            |   |                          |         |
|-------|-----------------------------|---|----------|----------|---------------------|-------------|------------|---------------------|--------------------------|---|--------------------------|---------|
|       |                             | Acidez volátil  | Aldeídos | Ésteres  | Alcoóis Superiores  |             |            | Soma dos Congêneres | CE (µg.L <sup>-1</sup> ) | Metanol (mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro) | Cu (mg.L <sup>-1</sup> ) |         |
|       |                             |   |          |          | <i>n</i> -Propílico | Isobutílico | Isoamílico |                     |                          |   |                          |         |
| 01    | 38,7±0,1                    | 12,7±0,0  | 10,8±0,6 | 18,1±0,4 | 44,7±1,0            | 54,5±1,9    | 179,6±2,8  | 278,9               | 320,5                    | 219,5±3,5   | 2,7±0,0                  | 0,2±0,0 |
| 02    | 39,1±0,2                    | 13,3±2,6  | 16,5±0,8 | 22,0±2,8 | 46,4±1,4            | 58,3±3,7    | 180,7±8,2  | 285,4               | 337,1                    | 249,9±16,2  | 4,4±0,8                  | 1,1±0,2 |
| 03    | 40,5±0,1                    | 8,1±0,5   | 9,4±0,3  | 19,3±0,6 | 40,9±1,0            | 43,1±1,1    | 156,3±2,9  | 240,3               | 277,2                    | 158,2±3,8   | 5,4±0,1                  | 0,2±0,1 |
| 04    | 38,9±0,0                    | 24,5±0,2  | 19,1±4,7 | 26,6±0,2 | 50,8±5,8            | 59,7±0,4    | 149,0±16,4 | 259,6               | 329,8                    | 308±7,0   | 3,5±0,1                  | 1,1±0,3 |
| 05    | 38,2±0,1                    | 35,5±0,1  | 13,5±0,3 | 35,1±0,1 | 32,4±0,3            | 50,0±1,1    | 142,5±1,0  | 225,0               | 309,0                    | 142,5±15,1  | 4,5±0,0                  | 1,3±0,0 |
| 06    | 38,9±0,1                    | 27,3±5,7  | 23,4±6,7 | 32,7±3,6 | 79,1±13,8           | 65,4±9,1    | 185,0±23,1 | 329,5               | 412,9                    | 351,3±19,4  | 3,9±0,6                  | 1,8±0,2 |
| 07    | 39±0,1                      | 44,9±0,1  | 19,0±0,7 | 28,6±0,7 | 94,8±0,6            | 53,9±5,4    | 165,5±1,1  | 314,2               | 406,4                    | 336,1±20,9  | 1,6±0,2                  | 2,7±0,0 |
| 08    | 39,4±0,1                    | 12,9±0,1  | 15,5±0,3 | 18,4±0,2 | 49,1±0,1            | 47,5±3,7    | 174,7±0,5  | 271,3               | 318,1                    | 351,3±12,9  | 3,6±0,0                  | 0,8±0,0 |
| 09    | 40,2±1,9                    | 4,9±0,1   | 17,7±0,4 | 24,3±1,0 | 44,5±2,1            | 47,5±1,5    | 206,2±10,3 | 298,2               | 345,1                    | 208,2±10,4  | 4,0±0,2                  | 1,3±0,0 |
| 10    | 40,4±0,1                    | 8,3±0,0   | 22,9±2,4 | 29,4±2,5 | 51,2±3,7            | 61,8±6,2    | 270,8±19,7 | 383,8               | 444,4                    | 142,6±3,7   | 4,1±0,3                  | 1,4±0,1 |
| 11    | 40,1±0,4                    | 41,2±1,0  | 13,0±2,0 | 26,2±2,8 | 66,7±6,4            | 47,2±6,3    | 148,6±14,2 | 262,5               | 343,0                    | 125,5±34,4  | 3,8±0,3                  | 1,3±0,0 |
| 12    | 40,5±0,8                    | 27,3±1,9  | 15,2±0,2 | 21,4±0,1 | 75,7±0,7            | 46,0±0,7    | 175,4±1,2  | 297,0               | 361,0                    | 328,2±8,1   | 2,9±0,0                  | 0,9±0,1 |
| 13    | 39,9±0,0                    | 13,8±0,0  | 7,9±0,1  | 23,9±0,0 | 41,1±0,4            | 52,2±0,6    | 187,9±2,6  | 281,3               | 327,0                    | 73,0 ±2,7   | 3,3±0,0                  | 0,7±0,0 |
| 14    | 41,0±1,6                    | 62,3±4,0  | 10,1±1,0 | 18,6±1,0 | 41,0±2,0            | 36,7±2,2    | 165,8±8,0  | 243,5               | 334,5                    | 212,7±16,1  | 5,6±0,3                  | 3,9±0,2 |
| 15    | 37,6±0,1                    | 57,6±0,6  | 12,6±0,8 | 21,8±1,3 | 58,5±4,3            | 54,3±4,5    | 214,0±15,5 | 326,8               | 418,9                    | 268,8±51,9  | 7,0±0,6                  | 2,8±0,1 |
| 16    | 39,11±1,1                   | 27,8±0,6  | 13,2±0,7 | 21,0±3,2 | 60,4±14,4           | 46,6±5,0    | 153,5±4,4  | 260,5               | 322,5                    | 582,2±133,3                                       | 4,1±0,4                  | 1,4±0,5 |
| 17    | 40,7±0,5                    | 8,5±0,1   | 5,0±0,2  | 22,6±0,8 | 34,6±0,8            | 54,6±6,3    | 127,4±2,3  | 216,7               | 252,8                    | ND  | 0,5±0,0                  | 0,1±0,0 |
| 18    | 42,9±0,0                    | 12,1±0,1  | 3,4±0,1  | 9,7±0,1  | 72,8±0,1            | 46,0±0,1    | 186,4±0,0  | 305,2               | 330,5                    | 78,3±5,3  | 4,5±0,0                  | 1,6±0,0 |
| 19    | 39,0±0,1                    | 8,2±0,0   | 18,7±0,1 | 23,6±0,0 | 45,4±0,0            | 49,2±0,5    | 198,8±0,1  | 293,4               | 343,9                    | 41,4±1,4  | 4,9±0,0                  | 1,0±0,1 |
| 20    | 39,3±0,2                    | 9,8±0,1   | 18,1±0,3 | 23,4±1,4 | 56,3±0,4            | 46,9±0,7    | 172,2±1,5  | 275,4               | 326,8                    | 713,3±13,5  | 2,4±0,0                  | 1,3±0,0 |
| 21    | 39,3±0,0                    | 8,7±0,2   | 11,5±0,1 | 11,1±0,2 | 52,4±0,8            | 58,7±4,1    | 242,3±3,2  | 353,4               | 384,6                    | 406,8±16,1  | 2,8±0,0                  | 0,6±0,0 |
| 22    | 40,4±1,3                    | 8,7±0,3   | 3,8±0,1  | 12,2±0,1 | 14,7±0,3            | 33,7±1,8    | 157,8±3,9  | 206,2               | 230,9                    | 85,3±3,4  | 2,1±0,0                  | 0,2±0,0 |
| 23    | 39,9±1,0                    | 24,2±0,8  | 22,8±1,2 | 28,5±0,8 | 54,7±0,8            | 55,8±5,3    | 190,7±3,0  | 301,3               | 376,9                    | 242,9±9,7   | 4,0±0,0                  | 1,6±0,1 |

\* Níveis dos parâmetros obtidos pela média de duas amostras por marca ± desvio padrão.

ND – Não Detectado (abaixo do limite de quantificação de 10µg.L<sup>-1</sup>).

**Tabela 5 – Resumo dos resultados\* (valores máximos, mínimos e médios) de grau alcoólico real, acidez volátil, ésteres, aldeídos, alcoóis superiores totais, congêneres totais, metanol, carbamato de etila e cobre nas 23 marcas de cachaça.**

| Componentes          | Unidades  | Valor máximo | Valor mínimo | Valor médio <sup>a</sup><br>± dp |
|----------------------|---|--------------|--------------|----------------------------------|
| Grau alcoólico       | % vol. a 20 °C                                  | 42,9         | 37,6         | 39,6±1,2                         |
| Acidez volátil       | mg ác. acético.100 mL <sup>-1</sup> de a.a      | 62,3         | 4,9          | 21,8±16,2                        |
| Ésteres              | mg acetato de etila.100 mL <sup>-1</sup> de a.a | 35,1         | 9,7          | 22,6±6,2                         |
| Aldeídos             | mg acetaldeído.100 mL <sup>-1</sup> de a.a      | 23,4         | 3,4          | 14,1±5,7                         |
| Alcoóis superiores** | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a                  | 383,8        | 206,2        | 283,0±41,8                       |
| Congêneres***        | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a                  | 444,4        | 230,9        | 341,5±49,7                       |
| Metanol              | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a                  | 7,0          | 0,5          | 3,7±1,4                          |
| Carbamato de etila   | µg.L <sup>-1</sup>                              | 713,3        | <10          | 244,8±165,4                      |
| Cobre                | mg/L  | 3,9          | 0,1          | 1,3±0,9                          |

\*Valores mínimos e máximos por parâmetro considerando-se as médias por marca (Tabela 4).

\*\*Alcoóis superiores totais correspondem à soma dos alcoóis *n*-propílico, isobutílico e isoamílico.

\*\*\*Congêneres totais correspondem à soma da acidez volátil, ésteres e alcoóis superiores.

<sup>a</sup> Nos casos em que as concentrações foram menores que o limite de quantificação, a média foi calculada utilizando a metade do limite de quantificação correspondente.

a.a = álcool anidro.

No tocante ao grau alcoólico real, a faixa encontrada variou de 37,6 a 42,9 % vol. (ou % v/v.), enquanto que o teor médio foi de 39,6 % vol. De acordo com as faixas de grau alcoólico previstas na legislação (38-48 % vol. para cachaça e 38-54 % vol. para aguardente de cana) e os resultados apresentados na Tabela 4, constata-se que apenas a marca 15 ficou abaixo do limite inferior. Resultados próximos foram relatados nos trabalhos de Vilela et al. (2007) e Barcelos et al. (2007) sobre cachaças produzidas em Minas Gerais, nos quais os valores médios variaram entre 36,5 e 47,0 % vol. Souza et al. (2009), analisando 30 amostras de cachaças produzidas no Rio de Janeiro, encontrou uma média de 38,8 % vol., porém constatou que 9 (30%) não estavam em conformidade com a faixa prevista pela legislação. Segundo Zacaroni et al. (2011), o teor alcoólico abaixo do limite mínimo previsto pela legislação pode estar relacionado a elevadas perdas de etanol por evaporação

(durante o armazenamento da bebida em barril) ou ao corte incorreto durante a etapa de destilação. Outra explicação pode ser um processo incorreto de diluição final da cachaça antes do envase.

No que diz respeito ao carbamato de etila (CE) nas marcas de cachaça amostradas, foi encontrado um teor médio de 244,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com valores variando entre LD (10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e 713,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Das 23 marcas analisadas, 15 (65,2%) apresentaram concentrações de CE acima do limite de 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$  previsto pela legislação (BRASIL, 2005).

Labanca et al. (2008) detectaram altos níveis de CE em cachaças produzidas e/ou engarrafadas em Minas Gerais, com teor médio de 893  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , variando entre 33 e 2609  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo que apenas 7% delas apresentaram teores abaixo do limite previsto pela legislação. Andrade-Sobrinho et al. (2009), a partir da análise 108 amostras de aguardente de cana produzidas em São Paulo, observaram concentrações de CE variando entre LQ (<40  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e 1.390  $\mu\text{g/L}$ . Caruso et al. (2010), analisando 61 amostras de cachaça produzidas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Pernambuco, Ceará e Mato Grosso, detectaram níveis de CE superiores a 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$  em 53% delas. Pereira (2010) detectou um valor médio de 182  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de CE, com uma faixa de variação de LQ (<50  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e 532,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , em 33 amostras de cachaça produzidas em Pernambuco.

Barcelos et al. (2007) e Zacaroni et al. (2011), entretanto, relataram concentrações de CE dentro do limite previsto na legislação para todas as amostras analisadas as quais foram produzidas em Minas Gerais.

Assumindo que todas as cachaças analisadas neste estudo são de coluna, constata-se coerência entre resultados aqui apresentados e resultados

reportados para esse tipo de cachaça. Nóbrega et al. (2011), ao analisarem 33 marcas de cachaça produzidas em Pernambuco, 20 delas destiladas em coluna e 13 em alambique, observaram uma concentração média de CE superior ( $257 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) em cachaças de coluna quando comparadas com as de alambique ( $64 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Lachenmeier et al. (2009e), analisando 41 marcas de cachaça produzidas em diferentes estados do Brasil, também encontraram uma concentração média de CE superior ( $325 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) em cachaças de coluna em comparação com as de alambique ( $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Lachenmeier et al. (2010b) relataram, em artigo de revisão sobre níveis de CE, que as concentrações médias do contaminante em cachaça de coluna e em cachaça de alambique eram de  $490 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $380 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

Vários autores já discutiram a influência do sistema de destilação, bem como as razões dos menores níveis de CE nas cachaças de alambique. As explicações se baseiam na reação do cianeto com o cobre nas porções ascendentes do aparato de destilação feitos com esse metal (mais comuns em alambiques), produzindo complexos não voláteis. Além disso, processos de destilação com altas taxas de refluxo e temperaturas mais baixas (também mais comuns em alambiques) são indicados como fatores contribuintes à redução no nível de CE (BRUNO et al., 2007; NÓBREGA et al., 2009; RECHE & FRANCO, 2009).

Para acidez volátil, os valores variaram entre 4,9 e 62,3 mg de ác. acético.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com teor médio de 21,8 mg de ác. acético.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (Tabela 5). Portanto, todas as amostras estavam em conformidade com a legislação, a qual prevê um limite máximo para acidez volátil de 150 mg de ác. acético.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Resultados semelhantes foram relatados por Barcelos et al. (2007) após a análise de 52 amostras de cachaça produzidas em três regiões diferentes de Minas Gerais. Esses autores observaram 100% de conformidade nas amostras analisadas, apesar da grande variação encontrada (38,9 a 111,0 mg de ác. acético.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro). Souza et al. (2009), entretanto, relataram não conformidade de acidez volátil em 13,3% das 30 amostras de cachaça do Rio de Janeiro, tendo sido encontrado um valor máximo de 186,3 mg de ác. acético.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Cardoso et al. (2003), avaliando a influência do material do destilador, não observaram diferenças significativas no teor de ácido acético em cachaças destiladas em colunas recheadas com diferentes materiais (cobre, aço inox, alumínio e porcelana).

Reche e Franco (2009), entretanto, ao avaliar o efeito do tipo de destilação sobre a acidez volátil, detectaram valores notadamente superiores em cachaças destiladas em alambique de cobre quando comparadas às aquelas destiladas em coluna de aço inoxidável. Estes autores atribuem este fato a um possível corte inadequado das frações “cabeça” e “coração” em cachaças destiladas em alambique e a maior eficiência na separação de substâncias em colunas de destilação, quando comparada com alambiques, devido ao número de pratos teóricos envolvidos em cada aparato de destilação (15 a 20 em colunas de baixo grau e 1 em alambiques).

No que diz respeito aos aldeídos, o teor médio encontrado (em mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) do composto de referência (acetaldeído) foi de 14,1, com uma faixa de variação de LQ (<3,4) a 23,4. Levando-se em conta o limite máximo tolerado pela legislação (30 mg de acetaldeído.100 mL<sup>-1</sup> de álcool

anidro), todas as amostras analisadas respeitaram o padrão exigido. Estes resultados estão de acordo com o apresentado por Barcelos et al. (2007) que também evidenciaram 100% de conformidade quanto a este composto em amostras de cachaças produzidas em Minas Gerais. Souza et al. (2009) observaram resultados semelhantes em cachaças produzidas no Rio de Janeiro.

O material do aparato de destilação parece influenciar significativamente o conteúdo de aldeídos do destilado. Cardoso et al. (2003) verificaram maiores teores de acetaldeído em cachaças destiladas em colunas recheadas de cobre ( $19 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), quando comparados com aquelas destiladas em colunas recheadas de aço inox ( $9,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), de alumínio ( $5,5 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) e de porcelana ( $5,8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro).

Reche e Franco (2009), entretanto, não detectaram diferenças significativas nos teores de acetaldeído entre amostras destiladas em alambique de cobre e em coluna de aço inoxidável.

No tocante ao conteúdo de ésteres, foi encontrado um teor médio do composto de referência (acetato de etila) de  $22,6 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro, com resultados variando entre 9,7 e 35,1, respeitando portanto o limite máximo ( $200 \text{ mg}$  de acetato de etila. $100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) estabelecido pela legislação. Estes valores estão coerentes com os relatados pela literatura (BARCELOS et al., 2007; SOUZA et al., 2009).

O conteúdo de acetato de etila também parece ser fortemente influenciado pelo material do aparato de destilação, apresentando valores particularmente elevados em cachaças destiladas em colunas recheadas com

aço inox ( $108 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), quando comparado às aquelas recheadas com cobre ( $16,3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), com alumínio ( $6,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) e com porcelana ( $13,7 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) (CARDOSO et al., 2003).

Quanto aos alcoóis superiores totais, a faixa de concentração variou entre  $206,2$  a  $383,8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro com o teor médio de  $283,0$ . Levando-se em conta o limite máximo estabelecido pela legislação ( $360 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), apenas a marca 10 apresentou não conformidade. Vale ressaltar a alta concentração de álcool isoamílico na citada marca ( $270,8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), a qual contribuiu destacadamente para elevar o teor dos alcoóis superiores totais. Souza et al. (2009), também observaram irregularidade no somatório de alcoóis superiores (acima do valor tolerado) em apenas uma das 30 amostras de cachaças produzidas no Rio de Janeiro.

No que diz respeito aos teores de álcool isoamílico, a faixa de concentração detectada no presente trabalho ( $127,4$  a  $270,8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) assemelha-se aquela encontrada por Reche e Franco (2009) em amostras de cachaças destiladas em colunas de aço inox ( $110$  a  $350 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro). Estes autores relataram uma tendência de padronização das cachaças destiladas em coluna em relação às aquelas destiladas em alambiques de cobre.

Os valores do somatório de congêneres variaram entre  $230,9$  e  $444,4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro, com valor médio de  $341,5$ , respeitando portanto os limites mínimo ( $200 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) e máximo ( $650 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro) previstos pela legislação. Esses resultados estão

alinhados com o de Barcelos et al. (2007), que também observaram conformidade em todas as 52 amostras analisadas de cachaça produzidas em Minas Gerais.

No tocante aos teores de metanol (em mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro), encontramos uma faixa de 0,5 a 7,0 e um teor médio de 3,7. Portanto, todas as amostras apresentaram-se abaixo do limite máximo previsto pela legislação para metanol em cachaça (20 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro). Estes resultados de metanol são corroborados por vários autores.

Vilela et al. (2007) constataram a presença de valores muito baixos de metanol (não detectado a 0,02 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) em todas as 21 amostras de cachaça produzidas no Sul de Minas Gerais. Souza et al. (2009) observaram teor de metanol acima do limite permitido em apenas uma (28,9 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) das 30 amostras de cachaças do Rio de Janeiro. Caruso et al. (2010) detectaram teores de metanol variando entre LQ (<5) e 10 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro em 61 amostras de cachaça produzidas em diferentes Estados.

Cardoso et al. (2003), avaliando a influência do material do aparato de destilação na composição química de cachaças, evidenciaram que os maiores teores de metanol estavam associados as colunas recheadas com alumínio (5,8 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro), quando comparados com as recheadas de cobre (1,8 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro), de aço inox (1,1 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) e de porcelana (0,6 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro).

Quanto aos contaminantes inorgânicos analisados (cobre, arsênio e chumbo), apenas para cobre foram detectadas concentrações quantificáveis. O

teor médio de cobre foi de 1,3 mg.L<sup>-1</sup>, variando entre 0,1 e 3,9, respeitando portanto o limite máximo de 5 mg.L<sup>-1</sup> previsto pela legislação.

Vilela et al. (2007) detectaram concentrações de cobre preocupantes em cachaças produzidas no sul de Minas Gerais, com valores variando entre 0,4 e 9 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que 13 das 21 amostras analisadas apresentavam teores acima do limite permitido. Miranda et al. (2007) verificaram um teor médio de cobre de 2,57 mg.L<sup>-1</sup>, variando entre não detectado e 12,25 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que 15% das amostras excederam o limite máximo previsto na legislação. Pereira (2010), ao analisar cobre em 33 marcas de cachaças produzidas em Pernambuco, relatou um teor médio de 2,5 mg.L<sup>-1</sup> e conformidade em 91% delas. Zacaroni et al. (2011) observaram que 17% das 12 amostras de cachaça produzidas em Minas Gerais analisadas extrapolavam o limite máximo para cobre estabelecido pela legislação.

Reche e Franco (2009), comparando cachaças destiladas em alambiques de cobre com cachaças destiladas em colunas de aço inoxidável, constataram uma maior concentração mediana de cobre nas primeiras.

### 5.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS VODCAS AMOSTRADAS

Os preços por litro e as características gerais das 21 marcas de vodca amostradas neste trabalho, de acordo com informações disponíveis nos rótulos dos produtos, são apresentados na Tabela 6. Por questões éticas, as marcas foram substituídas por códigos numéricos.

Quanto aos ingredientes, pode-se observar que o álcool etílico potável e o destilado alcoólico retificado são os mais utilizados na fabricação das vodcas.

**Tabela 6 – Preço e características gerais das vodcas amostradas, de acordo com informações disponíveis nos rótulos.**

| Marca           | Ingredientes  | Origem <sup>b</sup> | Nº de destilações <sup>c</sup> | Preço por litro (R\$) |
|-----------------|---|---------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 01              | Destilado de cereais e álcool etílico retificado                            | SP                  | 3                              | 13,99                 |
| 02 <sup>a</sup> | Água potável, álcool etílico potável  | MG                  | -                              | 7,28                  |
| 03 <sup>a</sup> | Álcool etílico e água desmineralizada                                       | RS                  | -                              | 7,19                  |
| 04              | Álcool etílico potável e água   | SP                  | -                              | 9,99                  |
| 05 <sup>a</sup> | Álcool etílico potável e água   | PE                  | 3                              | 8,08                  |
| 06 <sup>a</sup> | Destilado retificado de álcool etílico potável                              | SP                  | 3                              | 12,99                 |
| 07              | Destilado de cereais e álcool etílico retificado                            | SP                  | -                              | 21,94                 |
| 08              | Destilado alcoólico retificado, água filtrada e tratada com carvão ativado. | SP                  | 3                              | 11,98                 |
| 09              | Destilado retificado de álcool etílico potável e água desmineralizada.      | SP                  | 3                              | 10,49                 |
| 10 <sup>a</sup> | Álcool de cereal e água potável.  | SP                  | 3                              | 7,54                  |
| 11 <sup>a</sup> | Álcool de cereais e água desmineralizada.                                   | SP                  | 3                              | 13,67                 |
| 12              | Álcool etílico tridestilado e água potável                                  | RS                  | 3                              | 10,99                 |
| 13              | Destilado alcoólico retificado, água filtrada e tratada com carvão ativado. | SP                  | 3                              | 5,17                  |
| 14 <sup>a</sup> | Álcool etílico potável e água   | PB                  | 3                              | 6,01                  |
| 15              | Álcool etílico retificado   | SP                  | 5                              | 23,04                 |
| 16              | Destilado de cereais e álcool etílico retificado e água desmineralizada.    | RJ                  | 5                              | 27,30                 |
| 17              | Destilado alcoólico retificado, álcool etílico potável e água.              | SP                  | 3                              | 9,68                  |
| 18              | Álcool etílico potável e água   | SP                  | -                              | 8,75                  |
| 19              | Álcool etílico potável retificado   | SC                  | 3                              | 10,52                 |
| 20              | Álcool etílico potável de origem agrícola e água                            | MG                  | 3                              | 6,21                  |
| 21 <sup>a</sup> | Álcool etílico potável retificado e água                                    | SP                  | 3                              | 8,07                  |

<sup>a</sup> Marcas em que apenas uma amostra foi analisada.

<sup>b</sup> Origem refere-se ao estado (sigla) da federação onde a bebida é elaborada.

<sup>c</sup> Número declarado de destilações: 3, tridestilada; 5, pentadestilada; -, não declarado.

O número de destilações também é uma característica relevante, visto que destilações subseqüentes podem interferir significativamente na composição final do destilado. Das marcas que continham esta informação no rótulo, 14 (87%) se auto-intitulam como tridestiladas e duas (12,5%) como pentadestiladas.

Com relação aos preços, a maioria das marcas (52%) se situa na faixa de até R\$10,00 por litro. Apesar das marcas 07, 15 e 16 terem seus preços situados acima do nível máximo delimitado por esta pesquisa (até R\$20,00 por embalagem de 600 a 1.000 mL), elas foram incluídas na amostragem devido a sua tradição e notória relevância no mercado.

#### 5.4. TEORES DE ETANOL (GRAU ALCOÓLICO REAL), METANOL, CONGÊNERES (ACIDEZ VOLÁTIL, ALDEÍDOS, ÉSTERES, ALCOÓIS SUPERIORES E FURFURAL), CARBAMATO DE ETILA (CE), METAIS PESADOS (COBRE E CHUMBO) E ARSÊNIO NAS VODCAS AMOSTRADAS

Os resultados das determinações dos níveis de etanol (grau alcoólico real), metanol, acidez volátil (em ácido acético), ésteres (em acetato de etila) e alcoóis superiores (*n*-propílico, isobutílico e isoamílico) nas 21 marcas de vodca são mostrados na Tabela 7, sendo um resumo dos resultados (valores mínimos, máximos e médios encontrados) apresentado na Tabela 8. Resultados referentes aos metais pesados (cobre e chumbo), arsênio, aldeídos (em acetaldeído) e furfural não foram apresentados nas Tabelas 7 e 8 porque os níveis destes parâmetros, em todas as amostras, ficaram abaixo dos limites de quantificação (LQ) do método, a saber: cobre ( $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ), chumbo

(10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), arsênio (8  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), aldeídos (1,8 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) e furfural (1,1 mg.100 mL<sup>-1</sup> álcool anidro). Com relação ao carbamato de etila (CE), uma vez que em todas as amostras analisadas os níveis se encontraram abaixo do limite de detecção (LD) do método (10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), os resultados para este parâmetro também não foram apresentados nas Tabelas 7 e 8.

**Tabela 7 – Níveis\* de etanol (grau alcoólico real), metanol, acidez volátil (em ácido acético), ésteres (em acetato de etila), alcoóis superiores (*n*-propílico, isobutílico e isoamílico) e soma dos congêneres nas vodcas amostradas.**

| Marca | Grau alcoólico real (% vol.) | Metanol (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro) | Congêneres (mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro) |          |                     |             |            | Soma dos congêneres |
|-------|------------------------------|--|--|----------|---------------------|-------------|------------|---------------------|
|       |                              |  | Acidez volátil                                       | Ésteres  | Alcoóis superiores  |             |            |                     |
|       |                              |  |  |          | <i>n</i> -Propílico | Isobutílico | Isoamílico |                     |
| 01    | 38,7±0,1                     | 0,9±0,0  | 0,7±0,2  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,2±0,0    | 3,4                 |
| 02**  | 39,0                         | <0,5   | 0,0  | 4,0      | 1,21                | <0,6        | 0,9±0,0    | 6,5                 |
| 03**  | 39,0                         | <0,5   | 0,0  | 3,0      | <0,5                | <0,6        | 0,9        | 4,4                 |
| 04    | 38,7±0,0                     | <0,5±0,0   | 0,0  | 1,7±1,1  | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 0,7±0,1    | 4,0                 |
| 05**  | 38,0                         | <0,5   | 1,5  | 3,2      | <0,5                | <0,6        | 0,8        | 6,1                 |
| 06**  | 37,8                         | <0,5   | 0,0  | 3,0      | <0,5                | <0,6        | 0,9        | 4,4                 |
| 07    | 39,8±0,0                     | <0,5±0,0   | 0,8±0,3  | <1,2±0,0 | <0,5                | <0,6±0,0    | 0,7±0,1    | 2,5                 |
| 08    | 35,5±0,1                     | <0,5±0,0   | 0,0  | 1,9±1,3  | 0,41±0,2            | <0,6±0,0    | 0,9±0,1    | 3,5                 |
| 09    | 37,8±0,0                     | <0,5   | 1,8±0,0  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 0,7±0,1    | 3,2                 |
| 10**  | 36,7±0,1                     | <0,5   | 0,0  | 3,0      | 1,5                 | 0,8         | 2,2        | 7,6                 |
| 11**  | 35,4                         | <0,5   | 1,9±0,0  | 3,1      | <0,5                | <0,6        | 0,9        | 6,4                 |
| 12    | 37,5±0,0                     | 0,54±0,3   | 0,0  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,0±0,2    | 2,1                 |
| 13    | 37,4±0,1                     | <0,5±0,0   | 0,0  | 1,9±1,3  | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,1±0,2    | 3,5                 |
| 14**  | 37,7                         | <0,5   | 0,0  | <1,2     | <0,5                | <0,6        | 0,9        | 1,8                 |
| 15    | 37,5±0,1                     | 0,4 ±0,2   | 2,5±0,5  | 1,8±1,2  | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,0±0,2    | 5,8                 |
| 16    | 37,8±0,0                     | 1,5 ±1,3   | 1,6±0,7  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,0±0,2    | 3,7                 |
| 17    | 36,8±0,0                     | <0,5±0,0   | 1,6±0,0  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 0,9±0,2    | 3,6                 |
| 18    | 38,6±0,0                     | <0,5±0,0   | 0,0  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 0,6±0,5    | 1,6                 |
| 19    | 36,9±0,3                     | <0,5 <sup>3</sup> ±0,0                             | 0,0  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 1,0±0,2    | 2,0                 |
| 20    | 37,4±0,0                     | 0,42±0,2   | 0,1±0,1  | <1,2±0,0 | <0,5±0,0            | <0,6±0,0    | 0,9±0,3    | 2,0                 |
| 21**  | 37,4                         | <0,5   | 0,0  | <1,2     | <0,5                | <0,6        | 0,7        | 1,8                 |

\* Níveis dos parâmetros obtidos pela média de duas amostras por marca ± desvio padrão.

\*\*Marcas em que apenas uma amostra foi analisada.

**Tabela 8 – Resumo dos resultados\* (valores máximos, mínimos e médios) de grau alcoólico real, acidez volátil, ésteres, alcoóis superiores totais, congêneres totais e metanol nas 21 marcas de vodca.**

| Parâmetro                   | Unidade                                      | Valor máximo | Valor Mínimo | Valor médio <sup>a</sup><br>± dp |
|-----------------------------|--|--------------|--------------|----------------------------------|
| Grau alcoólico real         | % vol. a 20 °C                               | 39,8         | 35,4         | 37,7±1,0                         |
| Acidez volátil              | mg ác. acético.100 mL <sup>-1</sup> de a.a   | 2,5          | 0,0          | 0,6± 0,8                         |
| Ésteres                     | mg acetato de etila.100 mL <sup>-1</sup> a.a | 4,0          | <1,2         | 1,5± 1,2                         |
| Alcoóis superiores totais** | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a               | 4,5          | 1,1          | 1,6± 0,7                         |
| Congêneres totais***        | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a               | 7,6          | 1,6          | 3,8±1,7                          |
| Metanol                     | mg.100 mL <sup>-1</sup> de a.a               | 1,5          | <0,5         | 0,4± 0,3                         |

\*Valores mínimos e máximos por parâmetro considerando-se as médias por marca (Tabela 7).

\*\*Alcoóis superiores totais correspondem à soma dos alcoóis *n*-propílico, isobutilico e isoamílico.

\*\*\*Congêneres totais correspondem à soma da acidez volátil, ésteres e alcoóis superiores.

<sup>a</sup> Nos casos em que as concentrações foram menores que o limite de quantificação, a média foi calculada utilizando a metade do limite de quantificação correspondente.

a.a = álcool anidro.

No que diz respeito ao grau alcoólico, observou-se um teor médio de 37,7 % vol. nas marcas analisadas, estando o mesmo em conformidade com a faixa prevista na legislação para vodcas (36 a 54 % vol.). Apenas as marcas 08 e 11 apresentaram graus alcoólicos (35,5 e 35,4 % vol., respectivamente) abaixo do limite mínimo previsto. Porém, devido à proximidade dos valores e aos erros inerentes ao próprio procedimento analítico, não é possível assegurar a não conformidade destas amostras (Tabela 7). Resultados semelhantes de nível de etanol foram encontrados em vodcas comercializadas na Lituânia, Hungria e Ucrânia, com valores variando entre 37,1 e 39,9 % vol. (LACHENMEIER et al. 2009d; LACHENMEIER et al. 2010a). Entretanto, Lachenmeier et al. (2009a; 2009b), analisando amostras de vodca

comercializadas no Vietnã e na Polônia, entretanto, encontrou teores alcoólicos bem inferiores (20 a 30,7 % vol.) aos resultados desta pesquisa.

Como já observado anteriormente e levando em consideração o limite de detecção do método desta pesquisa ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), não foi constatada presença de CE em quaisquer das 21 marcas de vodca amostradas. Os resultados deste estudo estão coerentes com a investigação realizada nos Estados Unidos de 101 amostras de vodcas européias, na qual foi encontrada uma faixa de concentração de CE entre ND (não detectado) e  $49 \mu\text{g.Kg}^{-1}$  e uma média de  $8 \mu\text{g.Kg}^{-1}$  (EFSA, 2007). O presente trabalho também está igualmente coerente com os baixos níveis de CE encontrados em pesquisas sobre vodcas realizadas na Coreia (HONG et al., 2007), Polônia (LACHENMEIER et al., 2009b), Vietnã (LACHENMEIER et al., 2009a) e Ucrânia (LACHENMEIER et al., 2010a). Por outro lado, há que se mencionar também uma investigação de CE em 60 amostras de vodcas, de procedências não reveladas, realizada na Europa, na qual foi constatada uma ampla faixa de concentração (ND- $2.140 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) e um teor médio relativamente elevado ( $387 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) (EFSA, 2007), estando tais resultados, portanto, não alinhados aos resultados encontrados na presente pesquisa com vodcas produzidas no Brasil.

Com relação à acidez volátil, os valores variaram entre zero e 2,5 mg de ácido acético. $100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro, com teor médio de 0,6 (Tabela 8). Estes baixos valores de acidez refletem os pHs próximos a neutralidade, constatados na grande maioria das amostras.

No que diz respeito aos níveis de acetaldeído, todas as amostras ficaram abaixo do limite de quantificação do método ( $1,8 \text{ mg.}100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro), motivo pelo qual não foram apresentados nas tabelas 7 e 8. Este

resultado está de acordo com os resultados dos trabalhos realizados em vodcas de vários países (LACHENMEIER et al., 2009a; LACHENMEIER et al., 2009b; LACHENMEIER et al., 2009d; LACHENMEIER et al., 2010a). Nesses estudos, que englobaram um total de 49 vodcas do Vietnã, Polônia, Lituânia, Hungria e Ucrânia, os níveis de acetaldeído variaram entre não detectado (abaixo de 0,5) e 3,4, com média de 0,8 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

No tocante ao conteúdo de ésteres, foram encontrados valores numa faixa de concentração do composto de referência (acetato de etila) entre o limite de quantificação (1,2) e 4,0 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, enquanto que o teor médio foi de 1,5 (Tabela 8). Recentemente, alguns autores também investigaram o conteúdo de acetato de etila em vodcas comercializadas na Lituânia e Hungria (LACHENMEIER et al., 2009d), Polônia (LACHENMEIER et al., 2009b) e Vietnã (LACHENMEIER et al., 2009a), tendo sido constatado valores entre não detectado e 1,3 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

Quanto aos alcoóis superiores totais, a faixa de concentração variou entre 1,1 e 4,5 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, enquanto que teor médio ficou em 1,6. Estes valores são semelhantes aos relatados em recentes pesquisas sobre vodca, nas quais foram constatados níveis de alcoóis superiores na faixa entre não detectado e 12 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com média de 1,5 (LACHENMEIER et al., 2009a; LACHENMEIER et al., 2009b; LACHENMEIER et al., 2009d; LACHENMEIER et al., 2010a).

Os valores do somatório de congêneres também se mantiveram baixos, entre 1,6 a 7,6 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, com valor médio de 3,8 (Tabela 8), respeitando portanto o limite máximo (50 mg.100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro) estabelecido pelo MAPA.

No que diz respeito aos níveis do contaminante metanol, encontramos uma faixa de concentração entre  $<0,5$  (limite de quantificação) e  $1,5 \text{ mg.100 mL}^{-1}$  de álcool anidro, com média de  $0,4$ . Portanto, todas as amostras apresentaram-se abaixo do limite máximo previsto pela legislação para o metanol na bebida ( $20 \text{ mg.100 mL}^{-1}$  de álcool anidro). Resultados ligeiramente superiores de metanol em vodcas foram observados por outros autores. Lachenmeier et al. (2010a), analisando vodcas comercializadas na Ucrânia, constataram um teor médio de metanol de  $3,8 \text{ mg.100 mL}^{-1}$  de álcool anidro e uma faixa de concentração entre  $0,6$  a  $7,4$ . Em vodcas comercializadas na Polônia, o teor de metanol variou entre não detectado e  $12 \text{ mg.100 mL}^{-1}$  de álcool anidro (LACHENMEIER et al., 2009b). Em pesquisa, sobre vodcas comercializadas na Lituânia e Hungria, foi relatada uma faixa de concentração entre não detectado e  $20 \text{ mg.100 mL}^{-1}$  de álcool anidro (LACHENMEIER et al., 2009d).

Quanto aos contaminantes inorgânicos arsênio, cobre e chumbo, as concentrações mantiveram-se abaixo dos limites de quantificação do método para estes parâmetros ( $8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente), estando os resultados da presente pesquisa alinhados com o de outros autores. Lachenmeier et al. (2009d), analisando amostras de vodcas produzidas na Lituânia e Hungria, encontram faixas de concentração entre não detectado (ND) e  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e entre ND e  $8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para cobre e chumbo, respectivamente. Já em amostras de vodcas produzidas na Ucrânia, Lachenmeier et al. (2010a) encontraram uma faixa de concentração para cobre entre  $0,01$  e  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  (média de  $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que a de chumbo foi entre  $1$  e  $3 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  (média de  $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A presença de baixos níveis de CE em vodcas deve-se possivelmente ao processo de produção desta bebida. Como abordado anteriormente (item 2.4.2), a vodca brasileira é obtida tradicionalmente a partir de álcool neutro que, por sua vez, tem como especificações o alto teor alcoólico e os baixos níveis de contaminantes e componentes secundários. Estas características do álcool neutro resultam de um processo contínuo de destilo-retificação, o qual tipicamente emprega colunas destiladora, depuradora e retificadora, as quais possibilitam atingir altas concentrações de etanol e níveis muito baixos de congêneres no destilado (MURTAGH, 1999).

Cook et al. (1990) afirmam que quando se emprega destilação fracionada em soluções contendo CE, a presença deste composto não é detectada no destilado contendo etanol ao nível de 96 % vol. Os autores ainda afirmam que o conteúdo de CE no destilado final está relacionado com a presença de precursores nitrogenados voláteis, tal como o ácido cianídrico. Isto posto, depreende-se que a remoção destes precursores voláteis pelo sistema de destilo-retificação, tipicamente usado na elaboração de vodca, impossibilita a formação de CE pós-destilação na bebida. Além disso, em bebidas como a vodca, as quais são submetidas a destilações sucessivas, o esgotamento dos precursores voláteis é favorecido pela reação entre estes e o etanol, resultando em CE que, por sua vez, devido a sua baixa volatilidade, tem uma transferência limitada para o destilado.

Este parece não ser o caso das cachaças de coluna (“cachaças industriais”), cujos níveis de CE são relativamente elevados quando comparados às cachaças de alambique. Como abordado previamente (item 5.2), vários autores têm relatado a presença de altos níveis de CE em

cachaças de coluna. Uma possível explicação é o fato de tal cachaça ser tipicamente destilada em coluna de baixo grau (com número de pratos comparativamente menor quando comparada a um sistema de destilo-retificação), a qual resulta em destilados na faixa de 35-65% de etanol e com impurezas voláteis características da fração “cabeça” (YOKOYA, 1995; LIMA et al., 2001; ZACARONI et al., 2011). Além disso, a presença do cobre apenas nas porções descendentes (condensadores), frequentemente usada no sistema de destilação em colunas de baixo grau, favorece a formação de CE pós-destilação na cachaça (ARESTA et al., 2001). Isto ocorre por meio da conversão, catalisada pela presença de cobre, do cianeto a cianato (ARESTA et al., 2001). Em contrapartida, alambiques construídos inteiramente em cobre favorecem a formação de complexos cobre-cianeto, não voláteis, nas porções ascendentes do alambique e, portanto, minimizam a formação de CE na pós-destilação (BRUNO et al., 2007; NÓBREGA et al., 2009).

Similarmente ao CE, a presença de níveis muito baixos de congêneres (acidez volátil, aldeídos, ésteres, alcoóis superiores e furfural) e de outros contaminantes em vodca resulta possivelmente do processo de produção da bebida. Destaca-se, como possível determinante da redução efetiva de congêneres e contaminantes orgânicos e inorgânicos, o emprego de um sistema de destilo-retificação construído em aço inoxidável.

## 6. CONCLUSÕES

- Do ponto de vista dos parâmetros físico-químicos avaliados nas 23 marcas de cachaça, apenas o contaminante orgânico carbamato de etila (CE) foi detectado em concentrações superiores ao limite tolerado ( $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pelo MAPA.
- Os níveis de CE encontrados nas cachaças variaram entre  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  (limite de detecção do método) e  $713 \mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de  $245 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo que 65% delas apresentaram concentrações acima do limite tolerado.
- Levando-se em conta que as cachaças amostradas neste trabalho são obtidas por meio de destilação em coluna, notadamente de baixo grau, confirma-se a tendência deste tipo de cachaça conter níveis relativamente elevados de CE.
- Considerando-se que estamos diante do término de um longo prazo para adequação (7 anos) do CE ao limite estabelecido, a situação de controle do contaminante na cachaça está longe da ideal. Desta forma, serão necessários esforços no tocante a fiscalização e ao aperfeiçoamento dos processos de produção com vistas ao controle do CE no destilado.
- As 21 marcas amostradas de vodca atenderam a legislação vigente para a bebida. Quanto aos níveis dos demais parâmetros (CE, arsênio e furfural) avaliados, os quais não são submetidos a controle normativo pelo MAPA na bebida, constatou-se que os mesmos se encontram adequados, em geral abaixo dos limites de detecção para CE ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e de quantificação para arsênio ( $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e furfural ( $1,1 \text{ mg.}100 \text{ mL}^{-1}$  álcool anidro ).

- Supõe-se que os baixos níveis de CE nas vodcas estão relacionados ao processo de elaboração da bebida, em particular o emprego da destiloreificação, prática normalmente não empregada na obtenção das cachaças de coluna (“cachaças industriais”).
- Diante dos baixos níveis de CE, arsênio e furfural encontrados nas vodcas, entende-se que não é necessário o estabelecimento de controle normativo para tais parâmetros na bebida.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRABE. Associação Brasileira de Bebidas. 2011. Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br/>> Acesso em: 23 de maio de 2011.

ALCARDE, A. R. **Bebidas retificadas: vodka e gin**. In: Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia. São Paulo: Editora Blucher, vol. 1, 2010.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira e grapa). **Química Nova**. v.25, p. 1074–1077, 2002.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca: parte II. **Química Nova**. v.32, p.116-119, 2009.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in Spirits and Relevant Reactions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.49, n.6, p. 2819-2824, 2001.

BAFFA JÚNIOR, J. C., SOARES, N. F. F., PEREIRA, J. M. A. T. K., & MELO, N. R. Ocorrência de carbamato de etila em cachaças comerciais da região da zona da mata mineira – MG. **Alimentos e Nutrição**. v.18, n.4, p. 371–373, 2007.

BARCELOS, L. F. V.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; ANJOS, J. P. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do estado de Minas Gerais: Zona da

mata, Sul de Minas e Vale do Jequitinhonha. **Química Nova**. v. 30, n.4, p. 1009-1011, 2007.

BATTAGLIA, R.; CONACHER, H.B.S.; PAGE, B.D. Ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages and foods: a review. **Food Additives and Contaminants**. v.7, p. 477- 496, 1990.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4<sup>a</sup> ed. Ed: Springer-Verlag. 2009.

BEMILLER, J. M.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Artmed, 2010.

BIZZELI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: Teores de acidez total e cobre. **Scientia Agricola**. v.57, n.4, p. 623-627, 2000.

BOZA, Y.; HORII, S. A. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente de cana. **Boletim CEPPA**. v.18, n.1, p. 85-94, 2000.

BRASIL. Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009. Regulamenta a lei 8.918 de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a classificação de bebidas. 2009.

BRASIL. **I Levantamento Nacional sobre os Padrões de Consumo de Álcool na População Brasileira**. Secretaria Nacional Antidrogas. Brasília, DF. 2007.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, instrução normativa N\_ 13 de 29 de junho de 2005. Brasília: Diário Oficial da União, N\_ 124, pp. 3–4. 2005.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, instrução normativa N\_ 78 de 24 de abril de 2008. Brasília: Diário Oficial da União, 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Instrução Normativa Nº 21 de 19 de julho de 2010. Brasília: Diário Oficial da União, Seção 1, Nº 137, p.8. 2010.

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**. v.104, p.1345–1352, 2007.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, W.; NASCIMENTO, R. F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II. **Química Nova**. v.26, n.2, p. 165- 169, 2003.

CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de Cana**, 2ª ed., Ed. UFPA: Lavras, 2006.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. v.67, n.1, p. 28-33, 2008.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Benzopireno, carbamato de etila e metanol em cachaças. **Química Nova**. v.33, n.9, p. 1973-1976, 2010.

CHEN, C. J.; CHEN, C. W.; WU, M. M.; KUO, T. L. Cancer potential in liver, lung, bladder, and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. **British Journal of Cancer**. v.66, p. 888-892, 1992.

CONACHER, H.B.S.; PAGE, B.D. Ethyl carbamate in alcoholic beverages: A Canadian case history. **Proceedings of Euro Food Tox II, European Society of Toxicology**, Schwerzenbach, Switzerland. p.237–242. 1986.

COOK, R.; MCCAIG, N.; MCMILLAN, J. M. B.; LUMSDEN, W. B. Ethyl Carbamate Formation in Grain-based Spirits Part III. The Primary Source. **Journal of the Institute of Brewing**. v.96, p. 233-244, 1990.

EFSA – European Food Safety Authority. Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. **EFSA Journal**. v.551, p.1-44, 2007.

FARAH-NAGATO, L. A.; SILVA, O. A.; YONAMINE, M.; PENTEADO, M. V. C. Quantitation of ethyl carbamate by gas chromatography and mass spectrometry detection in distilled spirit. **Alimentaria**. v.31, p. 31-36, 2000.

FDA. **Ethyl Carbamate Preventative Action Manual**. Food Contaminants & Adulteration – Chemical contaminants- Ethyl Carbamate (Urethane). 1997.

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**. v.33, n.6, p. 1436-1440, 2005.

GUIA OFICIAL DA CACHAÇA. **Anuário Brasil 2005**. Sabará, MG: Folha de Sabará Empresa Jornalística Ltda. 2005

GUPTA, R.; DANI, H.M. In vitro formation of organspecific ultimate carcinogens of 4-dimethylaminoazobenzene and urethane by microsomes. **Toxicology Letters**. v.45, p. 49-53, 1989.

HAQUE, M. R.; BRADBURY, J. H. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods. **Food Chemistry**. v.77, p. 107–114, 2002.

HASNIP, S.; CREWS, C.; POTTER, N.; CHRISTY, J.; CHAN, D.; BONDU, T.; MATTHEWS, W.; WALTERS, B.; PATEL, K. Survey of Ethyl Carbamate in Fermented Foods Sold in the United Kingdom in 2004. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 55, n.7, p. 2755-2759, 2007.

HONG, K. P; KANG, Y. S; JUNG, D. C.; PARK, S. R.; YOON, J. H; LEE, S. Y.; KO, Y. S.; KIM, S. H.; HA, S. D.; PARK, S. K.; BAE, D. H.. Exposure to Ethyl Carbamate by Consumption of Alcoholic Beverages Imported in Korea. **Food Science and Biotechnology**. v.16, n.6, p. 975-980, 2007.

HUBNER, P.; GROUX, P. M.; WEIBEL, B.; SENGSTAG, C.; HORLBECK, J.; LEONG-MORGENTHALER, P-M.; LUTHY, J. Genotoxicity of ethyl carbamate\_urethane/in Salmonella, yeast and human lymphoblastoid cells. **Mutation Research**. v. 390, p.11–19, 1997.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Volume 71: . Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. 1999.

IARC – International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 63: Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. 1997.

IARC – International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 96: Alcoholic beverage consumption and ethyl carbamate (Urethane). 2010

IBRAC. Instituto Brasileiro da Cachaça. Mercado interno. Disponível em: [http://www.ibrac.net/index.php?option=com\\_content&view=article&id=46&Itemid=47](http://www.ibrac.net/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=47)> Acesso em: 18 de outubro de 2011.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; AFONSO, R. J. C. F. Determinação de carbamato de etila em aguardentes de cana por GC-EM. **Química Nova**. v. 31, n.7, p. 1860–1864, 2008.

LACHENMEIER, D.W.; SCHEHL, B.; KUBALLA, T.; FRANK, W.; SENN, T. Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. **Food Additives and Contaminants**. v. 22, p. 397- 405, 2005.

LACHENMEIER, D. W.; ANH, P. T. H.; POPOVA, S.; REHM, J. The Quality of Alcohol Products in Vietnam and Its Implications for Public Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v.6, p. 2090-2101, 2009a.

LACHENMEIER, D. W.; GANSS, S.; RYCHLAK, B.; REHM, J.; SULKOWSKA, U.; SKIBA, M.; ZATONSKI, W. Association Between Quality of Cheap and Unrecorded Alcohol Products and Public Health Consequences in Poland.

**Alcoholism: Clinical and experimental Research.** v.33, n.10, p. 1757 -1770, 2009b.

LACHENMEIER, D. W.; KANTERES, F.; KUBALLA, T.; LÓPEZ, M. G.; REHM, D. J. Ethyl Carbamate in Alcoholic Beverages from Mexico (Tequila, Mezcal, Bacanora, Sotol) and Guatemala (Cuxa): Market Survey and Risk Assessment.

**International Journal of Environmental Research and Public Health.** v.6, p. 349-360, 2009c.

LACHENMEIER, D. W.; SARSH, B.; REHM, J. The composition of alcohol products from markets in Lithuania and Hungary, and potencial health consequences: a pilot study. **Alcohol and alcoholism.** v.44, n.1, p. 93-102, 2009d.

LACHENMEIER, D. W.; KUBALLA, T.; LIMA, M. C. P.; NÓBREGA, I. C. C.; CORREA, F. K.; KANTERES, F.; REHM, J. Ethyl carbamate analysis in German fruit spirits and Brazilian sugarcane spirits (cachaça): Improved sample cleanup with automated parallel evaporation. **DLR.** 2009e.

LACHENMEIER, D. W.; SAMOKHVALOV, A.V.; LEITZ, J.; SCHOEBERL, K.; KUBALLA, T.; LINSKIY, I.V.; MINKO, O. I.; REHM, J. The composition of unrecorded alcohol from eastern Ukraine: Is there a toxicological concern beyond ethanol alone? **Food an Chemical Toxicology.** v.48, p. 2842-2847, 2010a.

LACHENMEIER, D.W.; LIMA, M. C. P.; NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; KERR-CORREA, F.; KANTERES, F.; REHM, J. Cancer risk assessment of ethyl carbamate in alcoholic beverages from Brazil with special consideration to the spirits cachaça and tiquira. **Biomed Central.** v.10, p. 266 -281, 2010b.

LEAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.44, n.1, p. 90-103, 1990.

LELIS, V. G. Ocorrência de Carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**. UFV, 2006.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**. v.29, n.2, p. 247-250, 2006.

LIMA, U.A.; BASSO, L.C.; AMORIM, H.V. **Produção de etanol**. In: Lima et al. Biotecnologia Industrial. Volume 3, processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blucher. Cap. 1, p1-40, 2001.

MADRERA, R. R.; VALLES, B. S. Determination of ethyl carbamate in cider spirits by HPLC-FLD. **Food Control**. v.20, p. 139-143, 2009.

MAIA, A.B.R.A. Componentes secundários da aguardente: **Stab Açúcar, Álcool e Subprodutos**. v.12, n.6, p. 29-33, 1994.

MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; PIMENTEL, F. A.; MORAIS, A. R.; ANJOS, J. P. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**. v.31, n.6, p. 1805-1810, 2007.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J. ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.27, n.4, p. 897-901, 2007.

MIYAGAWA, K.; SUMIDA, M.; NAKAO, M.; HARADA, M.; YAMAMOTO, H.; KUSUMI, T.; YOSHIZAWA, K.; AMACHI, T.; NAKAYAMA, T. Purification, characterization, and application of an acid urease from *Arthrobacter mobilis*. **Journal of Biotechnology**. v.68, n.2-3, p. 227-236, 1999.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Publica*. v.15, n.2, p. 119–129, 2004

MURTAGH, J. E **Production of neutral spirits and preparation of gin and vodka**. In: **The alcohol textbook: a reference for the beverages, fuel and industrial alcohol industries**. 3ª ed. Nottingham University Press. 1999.

NASCIMENTO, E. S. P. Ésteres em aguardente de cana: seu perfil. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo. 2007.

NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Comparação de técnicas de determinação de ésteres. **Química Nova**. v.39, n.9, p. 2323-2327, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana de açúcar. **Química Nova**. v.21, n.6, p. 735-739, 1998.

NIELSEN BRASIL. **O Mercado de Bebidas em cena. Imprensa e Universidades – Releases.** 2006. Disponível em <http://br.nielsen.com/news/pr20060530.shtml> Acesso em: 23 de janeiro de 2011

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): Influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**. v.117, p. 693-697, 2009.

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. Ethyl carbamate in cachaça (Brazilian sugarcane spirit): Extended survey confirms simple mitigation approaches in pot still distillation. **Food Chemistry**. v.127, p. 1243-1247, 2011.

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

OLIVEIRA, E. S. Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade de aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.28, n.1, p. 193-199, 2008.

PENTEADO, J. C. P.; MASINI, J. C. Heterogeneidade de alcoóis secundários em aguardentes brasileiras de diversas origens e processos de fabricação. **Química Nova**. v.32, n.5, p. 1212-1215, 2009.

PEREIRA, J. A. P. Comparação entre os níveis de carbamato de etila nas cachaças pernambucanas e suas tecnologias de produção. **Dissertação de Mestrado**. UFRPE. 2010.

PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M.; MORAIS A. R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**. v.27, n.5, p. 1068-1075, 2003.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**. v.21, n.6, p. 744-754, 1998.

RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambiques e em colunas usando quimiometria. **Química Nova**. v.32, n.2, p. 332-336, 2009.

SAE-ROM, P.; SANG-DO, H.; JI-HO, Y, SUNG-YONG, L.; KWON-PYO, H.; EUN-HYE, L.; HYE-JUNG, Y.; NAM-GYOON, Y.; DONG-HO, B. Exposure to ethyl carbamate in alcohol-drinking and nondrinking adults and its reduction by simple charcoal filtration. **Food Control**. v.20, p. 946-952, 2009.

SARGENTELLI, V.; MAURU, A. F.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**. v.19, n.3, p. 290-293, 1996.

SAKAI, R. H. Cachaça. Agência de Informação Embrapa. Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473aqi63ul.html>> Acesso em: Janeiro de 2012.

SILVA, P. H. A.; SANTOS, J. O.; ARAÚJO, L. D.; FARIA, F. C.; PEREIRA, A. F.; OLIVEIRA, V. A.; VICENTE, M. A.; BRANDÃO, R. L. Avaliação cromatográfica de compostos voláteis de cachaças produzidas com leveduras de diferentes procedências. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.29, n.1, p. 100-106, 2009.

SOUZA, L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C.; BEVITORI, A. B.; MELO, K. V.; VIANA, A. R. Teores De Compostos Orgânicos Em Cachaças Produzidas Na Região Norte Fluminense – Rio De Janeiro. **Química Nova**. v.32, n.9, p. 2304-2309, 2009.

SOUZA, J. S. I.; PEIXOTO, A. M.; TOLEDO, F. F. **Enciclopédia Agrícola Brasileira/ ESALQ**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1995.

UTHURRY, C. A.; VARELA, F.; COLOMO, B.; LEPE, J.A. S.; LOMBARDERO, J.; GARCIA DEL HIERRO, J. R. Ethyl carbamate concentrations of typical Spanish red wines. **Food Chemistry**. v.88, p. 329–336, 2004.

VENTURINI FILHO, V. G. **Bebidas alcoolicas: ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, vol. 1, 2010.

VENTURINI FILHO, V. G. **Tecnologia de bebidas**. Ed. Edgard Blucher. 2005.

VILELA, F. J.; CARDOSO, M. G.; MASSON, J.; ANJOS, J. P. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do sul de Minas Gerais e de suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**. v.31, n.4, p. 1089-1094, 2007.

WEBER, J. P.; SHARYPOV, V. I. Ethyl Carbamate in Foods and Beverages: a Review. **Environmental Chemistry Letters**. v.7, n.3, p. 233-247, 2008.

YAMAMOTO, T.; PIERCE, W.M.; HURST, H.E.; CHERT, D.; WADDELL, W.J. Inhibition of the metabolism of urethane by ethanol. **Drug metabolism and Disposition**. v.16, p. 355-358, 1988.

YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana: série Fermentações Industriais**, N° 2ª; Campinas:Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”. 92p.1995.

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P.; MASSON, J.; DUARTE, F. C.; NELSON, D. L. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**. v.34, n.2, p. 320-324, 2011.

ZARPELON, F. As especificações do álcool focadas para o mercado mundial. Agência de Informação Embrapa. Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/catalogo.html>> Acesso em: Dezembro de 2011.

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