

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E
AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO COBRE EM
AGUARDENTE DE CANA POR
ALUMINOSSILICATOS**

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO

2006

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO
COBRE EM AGUARDENTES DE CANA POR ALUMINOSSILICATOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2006

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

Cantão, Fabiane de Oliveira

Análises físico-químicas e avaliação da presença do cobre em
aguardente de cana por aluminossilicatos / Fabiane de Oliveira Cantão. --
Lavras : UFLA, 2006.

62 p. : il.

Orientador: Walclée de Carvalho Melo.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Aguardente. 2. Característica físico-química. 3. Adsorção. 4. Cobre. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-663.53

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO
COBRE EM AGUARDENTES DE CANA POR ALUMINOSSILICATOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 21 de fevereiro de 2006

Prof^a. Dr^a. Zuy Maria Magriotis

DQI – UFLA

Prof. Dr. Antônio Carlos de Oliveira

EMBRAPA

Prof^a. Dr^a. Maria das Graças Cardoso

DQI - UFLA

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A meu namorado, Estevão, pelo apoio, carinho e compreensão.

OFEREÇO

A minha filha,
Júlia,
Que apesar da pouca idade, soube compreender minha ausência.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A DEUS.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

Ao Departamento de Química, professores, secretárias e funcionários, pelo convívio, sobretudo pela cooperação. E, em especial, ao colegiado do curso de pós-Graduação em Agroquímica e Agrobioquímica, na pessoa da professora Celeste Maria Patto de Abreu, pela dedicação e apoio aos pós-graduandos desse Departamento.

Ao orientador, professor Dr. Walclée de Carvalho Melo, pela amizade, exemplo, ensinamentos, orientação, amizade e confiança.

À co-orientadora, profa Dr^a Maria das Graças Cardoso, pela confiança, incentivo, ensinamentos e amizade.

A minha família, mãe, irmãos (principalmente Fernando, que sempre torceu muito por mim), pelo incentivo e apoio. Em especial ao Tio Antônio Carlos, pela grande cooperação neste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira, pela cessão dos materiais adsorventes utilizados e pela disponibilidade.

Aos colegas mais do que especiais do Laboratório de Análises físico-químicas: Luciene, Fernando, Cleuza e Jeancarlo, pelo auxílio nas análises das cachaças e sobretudo pela amizade.

Aos demais colegas, Rafaela, Juliana, Vanisse, Milene, José Masson Lidiany, Alcilene, Luís Gustavo, Ana Paula, Stefânia, Luciana, Fabiana, Ana Elisa, Ana Elise, Flávio e Ellen, pela amizade e boa convivência.

Às colegas do Laboratório do Centro de Análises e Prospecção Química Maraísa e Diana, pela amizade e cooperação. E, em especial, à Ana Cristina e Ana Paula, pelo auxílio nas análises de adsorção.

Aos colegas de pós-graduação Luciene, Rafaela, Maraísa, Vanisse, Denise, Cláudia, Aline, Alexandre, Lenin, Diana, Sarah e Vanézia, pela ótima convivência.

Aos funcionários do Laboratório de Análise Foliar, por estarem sempre prontos a me ajudar.

Aos produtores de aguardentes que, gentilmente, cederam a matéria-prima para que este trabalho fosse realizado.

E a todos que, de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | i |
| LISTA DE TABELAS..... | ii |
| LISTA DE SIGLAS..... | iii |
| RESUMO..... | iv |
| ABSTRACT | v |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 3 |
| 2.1 Bebidas alcoólicas..... | 3 |
| 2.2 Histórico da aguardente..... | 4 |
| 2.3 Caracterização da aguardente..... | 5 |
| 2.4 Matéria-prima..... | 7 |
| 2.5 Fermentação..... | 11 |
| 2.6 Destilação..... | 13 |
| 2.7 Compostos secundários..... | 17 |
| 2.7.1 Aldeídos..... | 17 |
| 2.7.2 Álcoois superiores..... | 18 |
| 2.7.3 Ésteres..... | 19 |
| 2.7.4 Furfural..... | 19 |
| 2.7.5 Ácidos orgânicos..... | 20 |
| 2.7.6 Metanol..... | 20 |
| 2.8 Metais em aguardente..... | 21 |
| 2.9 Processo de adsorção..... | 24 |
| 2.9.1 Aluminossilicatos..... | 26 |
| 2.9.1.1 Zeólitas..... | 26 |
| 2.9.1.2 Bentonita..... | 28 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS..... | 30 |
| 3.1 Análises físico-químicas..... | 30 |
| 3.2 Adsorção..... | 33 |
| 3.3 Avaliação dos congêneres aldeído, éster e álcool superior após adsorção..... | 34 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 35 |
| 4.1 Análises físico-químicas..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 4.2 Análise de cobre pelos métodos oficial e por espectrometria de absorção atômica | 40 |
| 4.3 Adsorção..... | 41 |
| 4.3.1 Adsorção do cobre em solução de etanol ou aguardente..... | 41 |
| 4.3.2 Avaliação dos congêneres aldeído, álcool superior e éster após adsorção de cobre..... | 45 |
| 5 CONCLUSÕES | 47 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 48 |
| 7 ANEXOS | 57 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|--|---------------|
| FIGURA 1 Fluxograma do processo de produção de aguardente..... | 16 |
| FIGURA 2 Estrutura da zeólita ZSM-5..... | 27 |
| FIGURA 3 Estrutura química da bentonita..... | 29 |
| FIGURA 4 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em zeólita/aguardente..... | 42 |
| FIGURA 5 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em zeólita/etanol..... | 42 |
| FIGURA 6 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em bentonita/aguardente..... | 43 |
| FIGURA 7 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em bentonita/etanol..... | 43 |
| FIGURA 8 Esquema da adsorção de Cu^{2+} em zeólita ZSM-5 e bentonita..... | 44 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|---|---------------|
| TABELA 1 Teores máximos permitidos pela legislação de cada componente volátil na aguardente..... | 07 |
| TABELA 2 Teores de ferro, manganês e cálcio em mg/L permitidos pelo MAPA na água para a produção de aguardente..... | 22 |
| TABELA 3 Composição físico-química de 10 marcas de aguardentes de cana artesanais..... | 39 |
| TABELA 4 Teores de cobre, em mg/L, obtidos pela metodologia oficial e espectrometria de absorção atômica em 10 marcas de cachaça..... | 40 |
| TABELA 5 Concentração dos principais congêneres da aguardente, após adsorção de cobre, e variação percentual em relação à testemunha..... | 45 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------|---|
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| °GL | Grau Gay-Lussac (%v/v) |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |

RESUMO

CANTÃO, Fabiane de Oliveira. **Análises físico-químicas e avaliação da presença do cobre em aguardentes de cana por aluminossilicatos.** 2006. 62p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)–Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

A cachaça, bebida genuinamente nacional, é um produto de grande aceitação nos mercados interno e externo. Portanto, é necessário que se conheça sua composição química, pois durante o processo de produção há alguns pontos críticos devido à presença de microrganismos contaminantes e de substâncias indesejáveis que podem afetar a qualidade da bebida. Com este trabalho objetivou-se: i) verificar a conformidade de algumas marcas de aguardente em relação aos padrões de identidade e qualidade previstos pela legislação vigente por meio de análises físico-químicas; ii) comparar a técnica de análise de cobre proposta pelo MAPA, com o método de espectrometria de absorção atômica; iii) comparar o comportamento do cobre, quando presente em etanol (40%, simulando uma cachaça industrial que não contém cobre) e quando presente em aguardente, com o uso de aluminossilicatos zeólita *ZSM-5*, e a argila bentonita; iv) verificar se o uso de aluminossilicatos como adsorventes alterou os congêneres da bebida após a adsorção do cobre. Pelos resultados, verificou-se que apesar de a maioria das marcas terem se enquadrado nos limites estabelecidos pela legislação, das dez marcas estudadas, três apresentaram-se com algum componente fora do padrão. As concentrações de cobre obtidas pela metodologia oficial (espectrofotometria na região visível) e pela espectrometria de absorção atômica apresentaram valores concordantes entre si e de acordo com o permitido pela legislação. A zeólita e a bentonita adsorveram mais cobre quando estiveram presentes em etanol – 40%, do que quando em aguardente; infere-se que na aguardente o cobre se liga a moléculas volumosas. Quando os aluminossilicatos estiveram presentes na aguardente impregnada com cobre em alambique, a bentonita foi mais eficiente na remoção do cobre do que a zeólita, mas ambas reduziram as concentrações dos componentes secundários das aguardentes. Nesse caso, a zeólita é mais recomendada na remoção de cobre, pois a redução das concentrações dos componentes secundários foi menor.

* Comitê Orientador: Walclée de Carvalho Melo – UFLA (Orientador); Maria das Graças Cardoso - UFLA (co-orientadora).

ABSTRACT

CANTÃO, Fabiane de Oliveira. **Physicochemical analysis and evaluation of presence of copper in sugar-cane brandies for aluminosilicates.** 2006. 62p. Dissertation (Master in Agronomy) – Federal University of Lavras – Minas Gerais, Brazil.*

The “cachaça” a genuine native drink, is a product of great acceptance in the national and foreign outside market. Therefore, it is necessary to know its chemical composition, because during the production process there are some critical points due to the presence of contaminating microorganism and undesirable substances which can affect its quality. This work was aimed to: i) verify the consistence of some marks of the sugar-cane brandies in relation to the quality and identity patterns established by law through physicochemical analysis; ii) compare the copper analysis technique, proposed by MAPA, with the atomic absorption spectrometer method; iii) compare the behavior of copper when present in ethanol (40%, simulating an industrial spirit which doesn't contain copper) and when present in sugar-cane brandy, using the zeolite aluminosilicates ZSM-5 and bentonite argil; iv) verify if the use of aluminosilicates as adsorbents has altered the drink congeners after the copper adsorption. The results have shown that despite most of marks had been into the limits, established by legislation in the ten studied marks, three have shown some compound out pattern. The copper concentration, obtained by official method (spectrofotometry in the seen region) and by atomic absorption spectrometry have show values, similar to each other, and in accordance to legislation. The zeolite and bentonite adsorbed more copper when were present in ethanol – 40%, than when were in the beverage; it is suggest that in sugar-cane brandy copper links to voluminous molecules. When the aluminosilicates were present in sugar-cane brandy infused with copper in the shell still, the bentonite was more efficient to remove copper than zeolite, but both reduced the concentrations of secondary compounds of of the sugar-cane brandies. In the case, the zeolite is more recommended to remove copper, because the reduction of the concentration of secondary compounds was less.

* Guidance Committee: Walclée de Carvalho Melo – UFLA (adviser); Maria das Graças Cardoso – UFLA (co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

A aguardente, bebida genuinamente nacional, é produzida praticamente em todo o Brasil. Entre as bebidas destiladas, é a mais consumida no país, segundo Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE, 2006). Segundo Drinks International (1994), já foi o destilado mais consumido no mundo, ocupando atualmente a terceira posição.

Afirma-se que a cachaça ocupa o segundo lugar em bebidas alcoólicas consumidas no país, perdendo lugar apenas para a cerveja. Ainda assim, a aguardente ganha destaque especial, pois é uma bebida tipicamente brasileira (Aguiar, 2004).

A produção de aguardente procura vincular-se à qualidade, com o propósito de atingir um público consumidor mais refinado e exigente, bem como uma maior possibilidade de exportação.

É importante salientar que a produção artesanal mineira de aguardente tem um grande destaque. Conforme dados da Associação Mineira dos Produtores de Aguardente de Qualidade (AMPAQ), estima-se que Minas Gerais produza um total de 160 milhões de litros por ano (SEBRAE-MG, 2001).

Sendo a aguardente um produto de grande aceitação no mercado interno e externo, é importante que se conheça sua composição química, tanto orgânica quanto inorgânica, para que esteja disponível no mercado um produto de qualidade e padronizado pelas normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Apesar de todo produtor garantir que seu produto é uma bebida única e especial, muitos deles estão apostando na pesquisa científica para solucionar problemas relacionados à produção de aguardente. Nesse contexto, com o presente trabalho objetivou-se: i) verificar a conformidade de algumas marcas de

cachaça em relação aos padrões de identidade e qualidade previstos pela legislação vigente por meio de análises físico-químicas; ii) comparar a técnica de análise de cobre, proposta pelo MAPA, com o método de espectrometria de absorção atômica; iii) comparar o comportamento do cobre, quando presente em etanol e aguardente, com o uso de aluminossilicatos zeólita *ZSM-5*, e a argila bentonita; iv) verificar se o uso dos materiais adsorventes alteraram os congêneres da bebida após a adsorção do cobre, responsáveis pelo aroma e sabor da aguardente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Bebidas alcoólicas

A legislação brasileira define bebida alcoólica como um produto refrescante, aperitivo ou estimulante, destinado à ingestão humana no estado líquido, sem finalidade medicamentosa e contendo mais de meio grau Gay-Lussac de álcool etílico. As bebidas alcoólicas são geralmente classificadas em dois grandes grupos: fermentadas e destiladas. Os dois grupos são obtidos por fermentação, e o último passa pelo processo de destilação (Aquarone, 2001).

As bebidas fermentadas são preparadas por fermentação de frutas, como uva, maçã, pêra; grãos ou outras partes do vegetal; seiva ou fermentados de mel, seguido de operações de clarificação e acabamento. Entre elas estão o vinho, a sidra e outros fermentados. As bebidas destiladas são obtidas por destilação de vinhos de frutas, fermentados de grãos, tubérculos, raízes, seiva de agave, mel e substâncias açucaradas como o caldo de cana e subprodutos da indústria do açúcar. Nesse grupo, estão a cachaça, o rum, a tequila, o pisco, o kirsh, o conhaque, o uísque e outros (Aquarone et al., 2001).

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

Carlile et al. (2001) comentam que as bebidas que contêm baixos teores de álcool (10%-12%) são produzidas por fermentação e as bebidas com elevadas

concentrações de álcool são obtidas por meio da destilação do produto fermentado.

2.2 Histórico da aguardente

A produção de bebidas destiladas deve ter começado em vinícolas, em regiões produtoras de bebidas fermentadas de produtos amiláceos. O nome dado ao produto fermentado era “água-da-vida”, *acquavite* em italiano, *eau-de-vie* em francês, *acqua ardens* em grego e *uisgebeatha* em gaélico (Pataro et al., 2002). Na Itália, o destilado de uva ficou conhecido como *grappa*; na Alemanha, o destilado de cereja como *kirsch*; o *whisky* é o destilado da cevada sacarificada produzido na Escócia; na Rússia, a *vodka* é o destilado do centeio; na China e Japão, o *sakê* do arroz; em Portugal, o destilado de bagaço de uva é denominado de bagaceira (Lima, 2001).

Na América do Sul, os índios brasileiros já utilizavam bebidas alcoólicas antes da chegada dos portugueses. Sabe-se que os ameríndios desconheciam o processo de destilação e que as bebidas por eles usadas eram produzidas por fermentação de mostos de caju, mandioca, banana da terra, milho, ananás, batata, jenipapo e mel de abelha. Tal processo foi utilizado na ativação ou iniciação do processo de fermentação, consistindo, basicamente, na mastigação prévia dos frutos ou raízes usados como matéria-prima (Casudo, 1983; Ihde, 1984). A aguardente de cana confunde-se com a própria história do Brasil. As usinas de açúcar e álcool surgiram no final do século XIX, ameaçando a hegemonia dos engenhos que, até o início da década de 30, respondiam por dois terços do álcool e por quase todo o açúcar, cachaça e rapadura produzidos no Estado de Minas Gerais. Nas regiões de menor dinamismo econômico do Estado, o deslocamento da atividade canavieira para as usinas fez com que os engenhos se voltassem para a produção de rapadura e aguardente de cana. Por

essa razão, o maior número de alambiques está situado nas regiões mais pobres desse Estado (Campelo, 2002).

2.3 Caracterização da aguardente

A aguardente de cana tem sua composição normatizada pelo Decreto Federal nº 2314, de 04/09/97, e pela Portaria nº 371 do Ministério da Agricultura, de 18/09/1974, como sendo uma bebida com graduação alcoólica de 38%-54% de etanol em volume, a 20°C, obtida da destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar (BRASIL, 1997).

A cachaça é definida como sendo uma denominação típica e exclusiva para aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38-48% em volume, a 20°C, com características sensoriais peculiares (Brasil, 2003).

A aguardente, hoje, é um produto consumido por todas as classes sociais, gerando uma demanda de um produto de melhor qualidade. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de aprimorar tanto a qualidade da matéria-prima, variedades de cana-de-açúcar, quanto os cuidados durante os processos de fermentação e destilação, assim como o controle de compostos contaminantes (Maia et al., 1991; Mutton & Mutton, 1992; Vargas & Glória, 1995).

A produção de aguardente no Brasil é de 1,3 bilhão de litros por ano e existem atualmente mais de 5 mil marcas registradas e cerca de 30 mil produtores em todo país. As exportações representam, aproximadamente, apenas 1% da produção total aproximadamente, e os principais países importadores são Alemanha, Portugal e Estados Unidos (Lopez, 2003).

O Estado de Minas Gerais destaca-se na produção artesanal de aguardente, com um total anual de 120 milhões de litros e um consumo de 170 milhões de litros, gerando cerca de 120 mil empregos diretos e três vezes mais

empregos indiretos nos setores que gravitam em torno dela durante a entressafra agrícola. Embora a atividade da produção de aguardente de cana seja economicamente importante, estima-se que aproximadamente 90% da produção artesanal no Estado de Minas gerais sejam produzidos em alambiques clandestinos (Cardoso, 2001; SEBRAE, 2001).

Os parâmetros de qualidade são escassos, a legislação em vigor pouco rege sobre esse atributo, estabelecendo limites para a garantia da saúde pública, e pouco se refere à qualidade global do produto (Ribeiro & Horii, 1997).

Em termos gerais, no Brasil, existem poucos estudos sobre a qualidade da aguardente, mas com o mercado consumidor crescente, tem crescido também a preocupação com a qualidade do produto (Boza & Horii, 1999).

A aguardente de cana deve se enquadrar no Padrão de Identidade e Qualidade, com base na legislação brasileira, de responsabilidade do MAPA que especifica que, os componentes secundários voláteis (soma de aldeídos, ácidos voláteis, ésteres, furfural e álcoois superiores) não podem ser inferiores a 200 mg/100 mL de álcool anidro (Brasil, 1997). Qualitativamente, os principais componentes do sabor da aguardente são os mesmos encontrados nas demais bebidas alcoólicas (Maia, 1994). Os teores máximos permitidos de moléculas totais voláteis (aldeídos, ácidos, ésteres, furfural e álcoois superiores) estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Teores máximos permitidos pela legislação de cada componente volátil na aguardente.

| Componente | %v/v | Teor máximo permitido (mg/100mL de álcool anidro) |
|---------------------------------|-------------|--|
| Grau alcoólico | 38-54 | - |
| Acidez volátil em ácido acético | - | 150,0 |
| Ésteres em acetato de etila | - | 200,0 |
| Aldeídos em aldeído acético | - | 30,0 |
| Furfural | - | 5,0 |
| Álcoois superiores | - | 360,0 |
| Metanol | - | 20,0 |

Fonte: Brasil, 2005.

Foram também definidas quantidades máximas permitidas de alguns contaminantes não mencionados anteriormente, como carbamato de etila (150 µg/L), acroleína (5 mg/100mL de álcool anidro), álcool sec-butílico (10 mg/100mL de álcool anidro), álcool butílico (3 mg/100 mL de álcool anidro), chumbo (200 µg/L) e arsênio (100 µg/L).

2.4 Matéria-prima

A cana-de-açúcar é uma gramínea tropical pertencente à classe das Monocotiledôneas, família Poaceae (Gramineae), gênero *Saccharum* e espécie *Saccharum spp.* O nome atual da espécie está relacionado ao fato de que todas as variedades de cana, atualmente cultivadas em todo mundo, é para produção de

açúcar, álcool, aguardente ou forragem. As principais espécies conhecidas têm sua origem na Oceania (Nova Guiné) e Ásia (Índia e China), (Andrade, 2003).

No Brasil, com a introdução da cana-de-açúcar por Martim Afonso de Souza, em 1532, juntamente com a construção dos primeiros engenhos na década de trinta do século XIX, tornou-se possível a obtenção, a partir da borra do caldo de cana, de uma bebida que foi inicialmente destinada aos escravos. Com o aperfeiçoamento das técnicas de destilação, ocorreu a vulgarização da aguardente no Brasil e de outras bebidas destiladas na Europa (Carvalho & Silva, citado por Bezerra, 1995).

Os maiores produtores de cana-de-açúcar são Brasil, Índia e Cuba. O Brasil, que tem uma área com cana-de-açúcar de aproximadamente 5,0 milhões de hectares, é o maior produtor mundial (cerca de 330 milhões de t/ano, 2,7% da produção mundial). O Estado de São Paulo é o principal produtor (200 milhões de t/ano, aproximadamente 60% da produção brasileira) e Minas Gerais é o quarto Estado produtor do país, com 18 milhões t/ano (Andrade, 2003). A produtividade média do país gira em torno de 71,1 t/ha (FNP, 2004).

Dados de Agrianual (2004) indicam que a safra de cana-de-açúcar de 2004/2005 foi de 387,2 milhões de toneladas, e a estimativa para 2005/2006 é de 398,8 milhões de toneladas, ou seja, um aumento de 2,9%. A previsão da produção da safra de 2013/2014 é de 547 milhões de toneladas, permanecendo concentrada na região Centro-Sul.

Segundo Novaes (1995), não há variedades de cana que sejam específicas à produção de aguardente, pois as pequenas diferenças na sua composição físico-química muito provavelmente não teriam qualquer influência na qualidade da bebida final. As variedades de cana devem ser adaptadas às condições edafoclimáticas da região onde se encontra instalada a unidade industrial, com a finalidade de apresentar elevada produtividade de açúcar por área.

Existem diferenças de uma variedade de cana-de-açúcar para outra, mas para Maia et al. (1994), isso não é um fator limitante da qualidade, pois desde que a cana forneça o teor necessário de açúcar, todos os demais requisitos nutricionais das leveduras, no momento da fermentação, poderão ser suplementados pelo fabricante. Outro fator importante que deve ser considerado é que na produção de aguardente há a necessidade de uma contínua substituição de variedades menos produtivas por outras mais ricas e produtivas. Uma variedade produtiva tem grande importância econômica no contexto da cultura, pois é um fator que pode gerar maior lucratividade, sem aumento de despesas (Mota et al., 1996).

Entretanto, na produção de aguardente, a matéria-prima que interessa são os colmos de cana-de-açúcar. Segundo Andrade (2003), basicamente, os colmos devem apresentar as seguintes características:

♦ **Estarem maduros:** o terço superior da cana, quando essa se encontra madura, apresenta folhas de coloração verde-amareladas e menos eretas, enquanto as folhas que se localizam nos terços basal e médio encontram-se totalmente secas, chegando em alguns casos a desprenderem-se dos colmos. Quando a cana floresce, é também sinal de que ela já está madura. A demora da colheita representará perdas no rendimento da aguardente.

♦ **Recém-cortados:** Os colmos a serem moídos devem ser recém-cortados ou frescos. Recomenda-se que o intervalo entre corte de cana e moagem não ultrapasse 48 horas.

♦ **Limpos:** O rendimento em aguardente vai depender também de a cana estar limpa ou não. A presença de impurezas (matéria estranha de origem

vegetal, ponteiros de cana ou restos de folhas e matéria estranha mineral - terra, pedra, etc) faz com que o rendimento seja menor.

♦ **Sadios:** o estado sanitário do colmo também é importante. A incidência muito alta de podridão vermelha promove uma redução nos teores de açúcar da cana e, como consequência, o rendimento em aguardente também é reduzido.

Stupiello (1992) menciona que a cana-de-açúcar deve atender a uma conjunção de parâmetros tecnológicos e microbiológicos que definam a sua qualidade, principalmente na produção de cachaça, pois somente as técnicas empregadas não oferecem recursos para minimizar os efeitos causados por uma matéria-prima de má qualidade.

Geralmente, as variedades de cana que são adequadas para a produção de açúcar e álcool são boas também para a produção de aguardente. As mudas de cana-de-açúcar, preferencialmente, devem ser adquiridas de viveiros de usinas e destilarias, instituições de pesquisa ou ensino na área de Ciências Agrárias, a fim de se plantar um material sadio, de alto vigor e pureza varietal. Na impossibilidade, devem-se retirar mudas dos canaviais de primeiro corte, bem desenvolvidos e sadios (Andrade et al., 2002).

A matéria-prima destinada à produção de aguardente com boas características sensoriais deve ser de excelente qualidade, estar no ponto de maturação, apresentar boas condições fitossanitárias, sem deterioração, não passar pela queima no campo e, se possível, não ter contato com o solo após o corte (Novaes, 1997).

2.5 Fermentação

A fermentação é o processo em que as leveduras transformam os açúcares do mosto em etanol e gás carbônico.

Mosto é todo líquido capaz de fermentar. O seu preparo tem por objetivo garantir uma qualidade ideal de açúcares fermentescíveis, uma menor contaminação inicial possível por microorganismos e pH e nutrientes ótimos para o metabolismo da levedura (Valsechi, 1960; Novaes, 1970; Aquarone, 1983).

No preparo do mosto, cuidados devem ser tomados quanto à concentração de açúcares totais e a sua relação com os sólidos solúveis, acidez total e pH. O caldo bruto deve ter um tratamento térmico visando à eliminação dos microorganismos contaminantes. Esse aquecimento deve ser de aproximadamente 105°C para a remoção de impurezas. Logo a seguir, ocorrem a decantação e o resfriamento do caldo para 30°C.

O processo fermentativo consiste basicamente no desdobramento do açúcar (sacarose) em álcool. Entretanto, a depender de como essa transformação é realizada, pode-se obter maior ou menor quantidade de aguardente e produto de melhor ou pior qualidade.

A fermentação é iniciada pela adição do inóculo (pé de cuba) ao caldo de cana enriquecido na dorna de fermentação, e esse é completado com o caldo de cana diluído para 16° Brix (quantidade de sólidos solúveis totais).

Segundo Pataro et al. (2002), durante o processo artesanal, os produtores preparam receitas próprias do fermento iniciador, principalmente adicionando fubá de milho e farelo de arroz ao caldo de cana. Essa mistura é deixada por 5 a 20 dias sob intensa aeração, em recipientes separados ou na própria dorna, visando ao desenvolvimento da microbiota fermentadora. É recomendável nessa fase que o teor de açúcar não seja superior a 2%-3% (p/v), já que concentrações

maiores prejudicam a respiração da célula, indispensável para um crescimento populacional eficiente.

Na fermentação inicial, o mosto definitivo apresenta uma quantidade de oxigênio necessária para a multiplicação inicial das leveduras, caracterizando essa fase, na qual se observa somente o crescimento da colônia de levedura. A fermentação principal é iniciada quando o oxigênio do mosto termina, caracterizando-se pela paralisação da produção das leveduras que passam a elaborar a enzima, que reage com os açúcares, transformando-os em etanol e gás carbônico. Com o desprendimento de gás carbônico, haverá a formação de bolhas no mosto. Observa-se ainda um aroma característico, semelhante ao de maçãs maduras, havendo um aumento acentuado da temperatura, normalmente uma queda do Brix e também um aumento do grau alcoólico do mosto. Já na fermentação final, as bolhas começam a diminuir, a temperatura cai vigorosamente, porém ainda há um pequeno desprendimento de gás carbônico. Essa fase final termina quando ocorrem uma paralisação total do desprendimento das bolhas e a volta da temperatura ambiente (Lima, 1983).

Muitos produtores de aguardente utilizam nos processos fermentativos coadjuvantes, como o fubá, farelo de arroz e suco de limão, entre outros, objetivando a melhoria do destilado final (Maia & Nelson, 1994).

Entre os microorganismos mais eficientes na fermentação, estão as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marcianus* e a bactéria *Zymomonas mobilis*, destacando-se o gênero *Saccharomyces* pela alta produção e tolerância a altas concentrações de etanol (Schwan, 2001).

Durante a fermentação alcoólica, ocorre também a formação de produtos secundários. Esses produtos contribuem para o sabor e aroma final da aguardente. Os principais produtos formados são: glicerol, ácido acético, ácido succínico, acetoína, 2,3-butanodiol e acetaldeído (Schwan & Castro, 2001).

Geralmente o processo fermentativo tem a duração média de 24 horas, com reciclagem do inóculo, ou seja, após decorrer essas 24 horas, as leveduras irão se depositar no fundo da dorna de fermentação e será adicionado um novo caldo diluído, cuja temperatura deverá estar em torno de 30°C. O que será utilizado para a destilação é o sobrenadante desse caldo, cujo Brix deve ser igual a zero.

O acompanhamento da fermentação é feito por meio de medições de teor de °Brix, da temperatura, do tempo de fermentação, do cheiro característico, da acidez e do pH. Pode-se ainda realizar análises microscópicas do fermento para determinar o rendimento e a produtividade da fermentação e também verificar a produção de compostos secundários (Yokoya, 1995).

2.6 Destilação

A prática de destilação é realizada em aparelhos descontínuos, como o alambique simples e o de três corpos, e em aparelhos contínuos, como as colunas de destilação (Mutton & Mutton, 1992).

Os aparelhos de destilação usados na obtenção de bebidas destiladas são, na maioria, construídos com cobre, metal bem maleável, bom condutor de calor, resistente ao desgaste físico, apresentando grande influência na formação de sabor e aroma do produto. As reações entre os congêneres e as superfícies de cobre do destilador são especialmente importantes. Essas são capazes de remover ou modificar muitos congêneres desagradáveis presentes, pois acredita-se que o metal atue como catalisador de reações de oxirredução, nas quais compostos sulfurados voláteis transformam-se em compostos insolúveis, enquanto a crosta cúprica formada na superfície da chapa, exposta aos vapores do destilado, catalisa a esterificação dos ácidos orgânicos pelo álcool, bem como

a redução e a conseqüente remoção de sulfetos orgânicos e mercaptanas (Yokoya, 1995).

As condições sob as quais é conduzida a destilação são de primordial importância para características da bebida, pois além de afetarem as quantidades relativas dos congêneres, promovem algumas reações químicas induzidas pelo calor e, dependendo do tipo de reação, os componentes voláteis do vinho podem aumentar ou diminuir e, ainda, originar novos compostos. Algumas reações são bem conhecidas, como a hidrólise, a esterificação, a acetilação, a produção de furfural e as reações com o cobre (Guymon, 1974; Léauté, 1990).

O vinho possui composição complexa, apresentando componentes sólidos (açúcares não fermentados, sais minerais, substâncias nitrogenadas, pectina, células de levedura e bactéria, bagacilho, argila), líquidos (água e álcool etílico, representando 99% do total) e gasosos (principalmente gás carbônico) (Yokoya, 1995).

Segundo Maia (1994), a separação entre as três frações do destilado é feita por meio de “cortes”, e o critério para os cortes são a temperatura dos vapores no domo do alambique (para o destilado de cabeça) e o teor alcoólico do destilado (para encerrar a retirada do destilado de coração). Durante a destilação, os compostos são separados de acordo com o ponto de ebulição característico de cada um. O destilado é recolhido em três frações:

♦ **Cabeça:** é a primeira fração recolhida na saída do alambique, correspondendo a 8%-10% do destilado. Essa fração contém produtos como metanol, acetaldeído, acetato de etila e possui grau alcoólico acima de 65° GL, devendo, portanto, ser desprezada.

♦ **Coração:** é a segunda fração, correspondendo a 80% do destilado; é a aguardente propriamente dita, que é recolhida até que o teor alcoólico atinja de 1,0 a 1,5 °GL acima do que é estabelecido para ser engarrafada.

♦ **Cauda:** è a terceira fração; é também chamada de “água fraca” e corresponde de 8% a 10% da fração total do destilado, assim como a fração cabeça deve ser desprezada.

Segundo Oliveira (2001), a destilação altera as características sensoriais das bebidas alcoólicas, uma vez que as quantidades dos compostos voláteis absolutas e relativas são resultantes e influenciadas pela mesma, tendo sua composição determinada por muitos fatores, incluindo o tipo de destilador, o grau de purificação e a seleção das frações tomadas para inclusão na bebida destilada.

O resíduo remanescente no alambique é chamado de vinhoto ou vinhaça. Esse produto foi por longo período jogado em cursos d’água, o que constitui fator de alta poluição em função da demanda biológica pelo oxigênio. Atualmente, existem formas viáveis de utilização do vinhoto, como, por exemplo, na alimentação animal e fertilização do solo (Evangelista, 2003).

Logo após a destilação, a cachaça não deverá ainda ser comercializada, pois apresenta um “bouquet” irregular. Há necessidade de um período de descanso de dois ou três meses para completar a sua qualidade, sendo guardada em recipientes apropriados, em local fresco e protegido, evitando altas temperaturas (Chaves, 1998). Na Figura 1 verifica-se um fluxograma do processo de produção de aguardente.

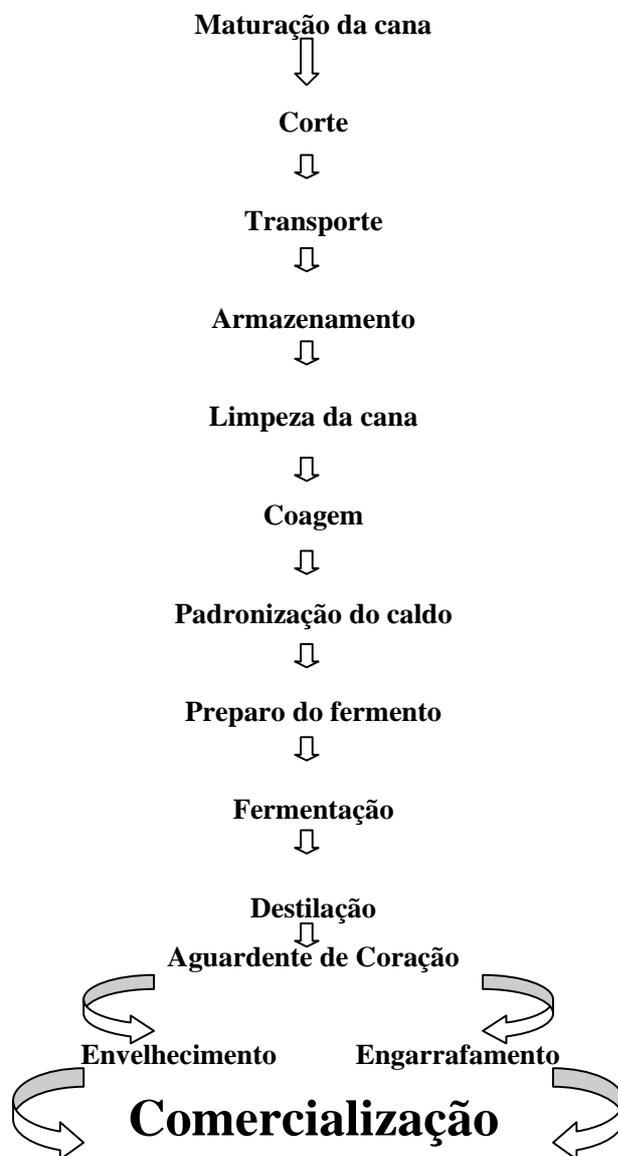


FIGURA 1 Fluxograma do processo produtivo de aguardente.

2.7 Compostos secundários

O desenvolvimento da fermentação alcoólica passa pelo desdobramento dos açúcares do caldo de cana com a formação de dois produtos principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Além desses, há normalmente a formação de pequenas quantidades de outros componentes, os quais recebem a denominação de produtos secundários da fermentação alcoólica. São esses produtos que tornam a aguardente de cana diferente de uma simples solução alcoólica, sendo os responsáveis pelo seu aroma e sabor característicos (Cardoso, 2001).

Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, sendo possível a separação por processo de destilação. Assim, os componentes mais voláteis são recolhidos na primeira fração do destilado denominado “cabeça”, e os menos voláteis nas frações finais, “cauda”. A porção intermediária é conhecida como “coração”, sendo constituída principalmente de frações medianamente voláteis (Yokoya, 1995).

Os componentes secundários, responsáveis pelo aroma ou “bouquet” das bebidas, pertencem às seguintes classes: aldeídos, álcoois superiores, ésteres, furfural, lactonas, furanos, pirazinas e ácidos orgânicos, entre outros (Lehtonen & Jounela-Eriksson, 1983; Nykanen & Nykanen, 1983).

2.7.1 Aldeídos

Os aldeídos são compostos muito voláteis, de odor penetrante, que afeta o aroma das bebidas alcoólicas. São compostos intermediários da formação dos álcoois, sendo formados pela descarboxilação de oxo-ácidos ou então pela oxidação dos respectivos álcoois, como ocorre com o furfural e o hidroximetilfurfural (Novaes, 1974; Potter, 1980; Pigott et al., 1989).

Podem ter origem como resultado da ação das leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, principalmente o acetaldeído, que tende a desaparecer no final por meio da oxidação desses a ácido acético (Cardoso, 2001).

Outro aldeído importante em bebidas destiladas é a acroleína (2-propenal), formada pela desidratação do glicerol durante a destilação; sua presença em aguardente é indesejável devido ao seu forte odor pungente (Gutierrez, 1997).

2.7.2 Álcoois superiores

Os álcoois superiores são álcoois com mais de dois átomos de carbono formados durante o processo oxidativo (Galhiane, 1989). São formados a partir do metabolismo dos aminoácidos pelas leveduras, ocasião em que cetoácido envolvido é descarboxilado a aldeído, com posterior redução a álcool superior. Com o aumento do número de carbonos, o aroma modifica-se substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos, alguns deles lembram fortemente aroma de flores. Esse excesso é chamado óleo fúsel, que diminui o valor comercial e qualidade da aguardente (Maia, 1994).

Souza & Llistó (1978) relatam que grandes quantidades de óleo fúsel diminuem o valor comercial e a qualidade das aguardentes, e que o teor dos álcoois superiores normalmente deve acompanhar proporcionalmente os ésteres numa aguardente de boa qualidade. Os principais álcoois superiores encontrados nas aguardentes são o amílico, isoamílico, propílico, isopropílico e butílico. Os álcoois hexílico, heptílico e octílico são presentes em mínimas quantidades. A formação de álcoois superiores é maior quando a fermentação ocorre com leveduras de baixa atividade. Fermentos fracos produzem mais álcoois superiores do que aqueles mais ativos (Lima, 1964). Fatores como alta

temperatura, pH baixo do mosto e armazenamento da cana são também responsáveis por altos teores de álcoois superiores.

2.7.3 Ésteres

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

Pelo fato de apresentar odor agradável de frutas, os ésteres são considerados compostos importantes de aroma nas bebidas alcoólicas (Lehtonen & Jounela- Eriksson, 1983).

2.7.4 Furfural

O furfural e o hidroximetilfurfural não são formados durante a fermentação. Esses aldeídos podem aparecer no próprio caldo da cana, quando sua colheita é precedida da queima da folhagem, acarretando desidratação parcial de uma pequena fração de açúcares (pentoses e hexoses) livres no caldo ou presentes no bagaço (Maia, 1994).

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

2.7.5 Ácidos orgânicos

Entre os ácidos, produtos secundários da fermentação alcoólica, o ácido acético expresso em acidez volátil tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das aguardentes, tendo sido expresso em acidez volátil (Nykanen e Nykanen, 1983).

A acidez de uma aguardente é de grande importância, constituindo um fator de qualidade, uma vez que, durante sua produção, os ácidos reagem com os álcoois presentes, aumentando a formação dos ésteres, que são um dos constituintes responsáveis pelo aroma (como visto anteriormente). O excesso de acidez promove sabor indesejado e ligeiramente “agressivo” em aguardente de cana, depreciando a qualidade da bebida (Cherubin, 1998).

Alguns cuidados simples poderão fazer a diferença. Deve-se evitar, durante a fermentação, a aeração do mosto (pois o aumento de oxigênio faz com que o levedo transforme o açúcar em ácido acético em vez de etanol) e proceder à destilação o mais rápido possível (para evitar a proliferação de bactérias acéticas, que aumentam a acidez), Cardoso, 2004.*

2.7.6 Metanol

O metanol é constituinte naturalmente presente nas bebidas alcoólicas, em quantidades pequenas em relação aos demais componentes. Entretanto, essa afirmação diz respeito à maioria das bebidas, devendo-se dar muita atenção quando se tratar de bebidas elaboradas de frutas, e a depender da quantidade de pectinas metoxiladas associada à ação da enzima pectinametilesterase, pode ocorrer a formação adicional de metanol (Blinder et al., 1988). O metanol é um

* Comunicação pessoal:
CARDOSO, M.G., Lavras: UFLA, 2004.

álcool particularmente indesejável na aguardente. È originado da degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar. A molécula de pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmento de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de fermentação. A formação de metanol é indesejável devido a sua alta toxidez. Deve-se evitar, portanto, uma fermentação conduzida na presença de frutas ricas em pectina, como laranja, maçã, abacaxi e outras, pelo fato de aumentarem acentuadamente a formação de etano (Cardoso, 2001).

No organismo, o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a CO_2 , provocando uma acidose grave (diminuição do pH sanguíneo), afetando o sistema respiratório e podendo levar ao coma e até mesmo à morte (Maia et al., 1994). Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, em longos períodos de consumo, pode ocasionar cegueira e a morte (Windholtz, 1976).

2.8 Metais em aguardente

Alguns metais como potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco, manganês, molibdênio e cobalto ocorrem naturalmente no caldo de cana. Durante a destilação do vinho, eles podem ser arrastados e entrar, finalmente, na composição química do destilado (Valsechi, 1960; Fernandes, 1981).

Além disso, esses metais podem ser provenientes de produtos químicos devido ao tratamento fitossanitário da cultura, às impurezas dos produtos adicionados para fermentação, bem como do contato da aguardente com os recipientes durante seu processamento e armazenamento e, finalmente, devido à água utilizada durante todo o processo, que deve ser potável e satisfazer aos requisitos apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 Teores máximos de Fe, Mn e Ca, em mg/L, permitidos pelo MAPA.

| | |
|---------------------|-------|
| Ferro | 0,3 |
| Manganês | 0,1 |
| Carbonato de cálcio | 100,0 |

A capacidade de tolerância apresentada pelo organismo a um determinado metal é que determina a sua toxicidade, isto é, quanto menor for essa tolerância, maior será a toxicidade do metal. Os elementos essenciais ao organismo podem ser tóxicos em doses acima das necessárias. O cálcio, por exemplo, reconhecidamente importante para a constituição dos ossos, quando em excesso, pode não só inibir a absorção de outros elementos, como também contribuir para a formação de pedras nos rins (Loon, 1985).

O magnésio é indispensável para o bom funcionamento dos processos fisiológicos, mas devido à habilidade com que o organismo humano controla a absorção desse metal, a ingestão de grandes quantidades não aparenta muito risco.

A quantificação de metais em cachaça é efetuada com diversas finalidades, sendo a mais importante a verificação da presença de espécies metálicas em níveis tóxicos, atendendo às especificações exigidas pela legislação. A presença de cátions, tais com os de metais cobre, ferro e outros, sob condições favoráveis, pode precipitar na forma de sais, tornando o destilado turvo, o que deprecia economicamente o produto em questão (Rose & Harrison, 1970).

A cachaça artesanal é, geralmente, produzida em alambiques de cobre. Acredita-se que esse metal confira melhor qualidade ao produto, quando comparado aos alambiques confeccionados com outros materiais, como aço

inox; porém, podem contaminar o produto quando o manejo (principalmente a higiene) da produção é inadequado (Faria, 1989; Nascimento et al., 1998).

Durante o processo de destilação, forma-se o “azinhavre” $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, nas paredes internas dos alambiques de cobre. Esse composto é dissolvido pelos vapores alcoólicos ácidos, contaminando o destilado (Faria, 1982; Duncan & Pigott et al., 1989).

Cardoso (2001) recomenda que antes da primeira destilação, deve-se adicionar suco de limão à água (ácido cítrico), à base de 5 litros para cada 100 litros de água. Assim, essa solução removerá o azinhavre do alambique, principalmente aquele existente no interior da serpentina de condensação dos vapores hidroalcoólicos.

Apesar de propiciar contaminação, o emprego de alambiques de cobre é bastante difundido na produção de destilados. Tal preferência deve-se, sem dúvida, à facilidade de manipulação, solidez mecânica e a durabilidade do material (Ventutini, 1987).

As razões para seu uso são muito controvertidas, e alguns autores atribuem ao cobre o papel de catalisador durante o processo de destilação da aguardente (Faria, 1982; Ventutini, 1987).

A ausência de cobre no destilador e mesmo em colunas de destilação conduz a um defeito organoléptico no produto, o qual apresenta aroma típico de sulfeto (Nascimento et al., 1998).

Investigando o efeito da destilação em alambiques de cobre e outros metais, Faria (1989) verificou que as aguardentes obtidas em alambiques que continham cobre em sua estrutura apresentavam acidez, teor de aldeídos e de enxofre mais reduzidos, quando comparadas àquelas obtidas de alambiques de outros materiais, sendo o enxofre o principal efeito do cobre sobre as características sensoriais da bebida.

A legislação brasileira limita o teor de cobre em bebidas destiladas em 5 mg/L (MAPA, 2005). Entretanto a legislação de outros países não tolera mais que 2 mg/L de cobre nos destilados alcoólicos (Nascimento et al., 1999). Nessas concentrações, sabe-se que o cobre não é tóxico, além do que sua presença realça o sabor ácido da bebida.

O cobre é um metal essencialmente importante na saúde humana. Esse metal está presente em todos os fluidos e vários tecidos humanos, sendo, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, necessários para os processos metabólicos.

Siebold et al., (2002) revelaram que a contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre é ainda considerada um entrave à exportação da bebida. O íon cobre em excesso no organismo causa hemólises, vômito, irritação gastrointestinal, diarreia, convulsão e sérias disfunções hepáticas.

Portanto, o excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a doenças como a epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como à perda de paladar (Sargentelli, 1996).

2.9 Processo de adsorção

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. A adsorção consiste no fenômeno de fixação de moléculas ou íons de uma substância na superfície da outra. Denomina-se *adsorbato* a substância que é adsorvida e *adsorvente* a substância que adsorve (Lima, 2005).

A adsorção tem grande importância tecnológica. De fato, alguns adsorventes são usados em larga escala em processo de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, na separação e purificação de gases e

líquidos, bem como no controle da poluição, quer em fase líquida quer em fase gasosa.

A maioria dos adsorventes sólidos utilizados em indústrias possui uma complexa estrutura porosa de diferentes tamanhos e formas e, de acordo com a IUPAC, são classificados em três grupos: poros ou microporos, quando apresentam até 2 nm de largura; mesoporos, quando têm de 2 a 50 nm de largura, e quando acima de 50 nm, macroporos. O termo nanoporo é utilizado tanto para microporos quanto para mesoporos.

A adsorção pode ser física ou química. Quando a adsorção é resultado de ligações químicas mais fracas, de curto alcance, e não contribuem para a formação de ligações estáveis e permanentes, é chamada de adsorção física, sendo reversível, pois ocorre em baixas temperaturas e libera pouca energia. Já na adsorção química, as forças são bem mais intensas, capazes de alterar a estrutura química dos participantes do fenômeno, formando ligações de caráter químico. Essa forma de adsorção pode ser lenta e irreversível, ocorrendo normalmente a temperaturas mais altas e só acontece em superfícies sólidas e em alguns gases, liberando quantidades elevadas de energia (Lima, 2005).

Os adsorventes, ou seja, os sólidos, cujas aplicações industriais remontam há mais tempo, são os carvões ativados e vários tipos de sílica-gel. Esses sólidos são geralmente pouco cristalinos e apresentam estrutura porosa pouco regular.

2.9.1 Aluminossilicatos

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a (SiO₂). A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos. Os principais componentes desse grupo são as argilas e as zeólitas (Cotton & Wilkinson, 1999).

Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Essa carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na⁺, K⁺ ou Ca²⁺, que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (Aguiar et al, 2002).

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização desses materiais.

2.9.1.1 Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente por Crönsted em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que, sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra), Segovia (1993).

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível.

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos. São utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, em que uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos. As sintéticas possuem grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza, como, por exemplo, as zeólitas *A*, *X*, *Y*, *L*, *F* e *ZSM-5* (Izumi, Y. et al.; 1992; Cadena et al., 1990).

A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, que atraem cátions, tais como metais pesados (Cadena et al., 1990). Por essas razões, diferentes zeólitas têm sido estudadas como adsorventes de contaminantes metálicos (Peña et al., 2000; Jimenez et al., 2004).

A zeólita *ZSM-5* (do inglês, Zeolite Socony Mobil, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita em angström) caracteriza-se por um alto teor de silício ($\text{Si/Al} > 15$). Essa zeólita também é conhecida como Pentasil e possui dois sistemas de canais elípticos que se cruzam, um retilíneo e outro sinusoidal, por onde se ingressam aberturas de 10MR (anéis de 10 membros), (Pergher et al., 2005). O diâmetro do poro da zeólita *ZSM-5* varia de 5 a 6 Å. Esse tamanho de poros depende do número de átomos de oxigênio presentes na abertura dos poros. Sua estrutura está esquematizada na Figura 2.

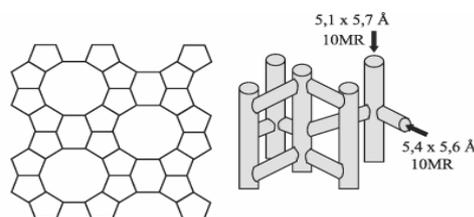


FIGURA 2 Estrutura da zeólita *ZSM-5* (Extraído de Pergher et al., 2005)

As estruturas das zeólitas possuem as seguintes propriedades: alta estabilidade da estrutura cristalina, propriedades de troca catiônica, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios, canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados, adsorção seletiva e propriedades catalíticas (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

2.9.1.2 Bentonita

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 \AA , alta área de superfície (até $800 \text{ m}^2/\text{g}$), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Essas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos (Oliveira, 2003).

Segundo Pal & Vanjara (2001), citado por Oliveira (2003), assim como as zeólitas, a capacidade de adsorção de metais pelas argilas é devida às cargas negativas presentes na estrutura dos minerais silicatados. Essa carga negativa é compensada pela adsorção de espécies carregadas positivamente, fornecendo à argila a habilidade de atrair e reter cátions, tais como os metais pesados.

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas; essas camadas são usualmente

chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (Gomes, 1986).

As lâminas ou camadas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1. A estrutura química do argilomineral bentonita está apresentada a seguir (Figura 3).

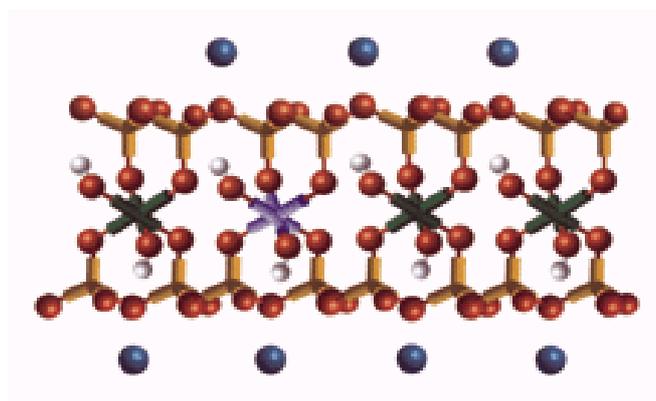


FIGURA 3 Estrutura química da bentonita. Extraído de DeGaspari (2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Análises físico-químicas

Dez marcas de aguardentes, obtidas das regiões sul (Lavras, Perdões, São Tiago, São João Del Rei), norte (Salinas), e Zona da Mata (Barbacena, Ponte Nova) do Estado de Minas Gerais, foram adquiridas e posteriormente levadas ao Laboratório de Análises Físico-Químicas de Aguardentes (LAFQA – DQI – Universidade Federal de Lavras), Lavras, MG. As aguardentes foram destiladas em triplicata e acondicionadas em frascos de vidro hermeticamente fechados e mantidos em refrigeração (-15°C). Para a avaliação da qualidade das aguardentes, foram efetuadas as análises físico-químicas de acordo com os Métodos Oficiais de Análises para destilados Alcoólicos. Destilados Retificados e Alcoólicos por Mistura, (Decreto 2314 de 04/09/1997, artigo 91, Brasil, 1997), descritas a seguir:

♦ **Exame organoléptico:** foi determinado observando-se as amostras de cachaça contra um transluminador de luz branca, cujos parâmetros analisados foram: aspecto, coloração, limpidez, presença de corpos estranhos, engarrafamentos e vazamentos.

♦ **Extrato seco:** foi efetuada por meio de métodos gravimétricos. Uma cápsula de alumínio foi previamente pesada em balança analítica e seu peso, anotado. Em seguida, uma alíquota de 25 mL de aguardente foi inserida nessa cápsula e o material foi evaporado em banho-maria a 95°C por 3 horas. Logo após, o material foi levado à estufa a 100°C por 30 minutos, sendo resfriado em dessecador e o resíduo sólido pesado também em balança analítica. Os

resultados dessas análises foram expressos em gramas de extrato seco por litro da amostra.

♦ **Teor alcoólico:** o teor alcoólico das aguardentes foi determinado utilizando-se 250 mL da amostra. Dessa amostra foram destilados cerca de $\frac{3}{4}$ do volume inicial e o volume completado para 250 mL com água destilada. O teor alcoólico foi obtido com o auxílio de um alcoômetro a uma temperatura 20°C e os resultados foram expressos em % v/v de etanol.

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

♦ **Metanol:** foi quantificado por meio de medidas espectrofotométricas realizadas na região visível (575 nm) e comparado com valores de absorvâncias estabelecidos por meio de uma curva de calibração, construída previamente com soluções padrão de etanol/metanol, contendo quantidades conhecidas de metanol. A quantidade de metanol foi expressa em mL de metanol para 100 mL de álcool anidro. As reações decorrentes desse processo estão descritas no Anexo, Figura 1 A.

♦ **Aldeído:** foi dosado por meio de métodos iodométricos e titulado o SO₂ produzido durante a seqüência de reações utilizadas nesse processo. A quantidade de aldeídos presente nas amostras foi expressa em gramas de aldeído acético para 100 mL da amostra ou para 10 mL de álcool anidro. As reações decorrentes desse processo estão descritas no Anexo, Figura 2 A.

♦ **Álcoois superiores:** foi determinado por meio de medidas espectrofotométricas efetuadas na região visível do espectro (540 nm). Para efetuar essa quantificação, foram comparados os valores de absorvância referentes às amostras com uma curva de calibração previamente construída, utilizando-se uma mistura de álcoois superiores solubilizados em solvente água/etanol. A quantidade total de álcoois superiores foi expressa em miligrama para 10 mL de álcool anidro. As reações desse processo estão descritas no Anexo, Figura 3A.

♦ **Ésteres:** foi determinado por meio da titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por trans-esterificação dos ésteres presentes nas amostras de aguardente. A quantidade total desses ésteres foi expressa em gramas de acetato de etila para 100 mL da amostra ou para 100 mL de álcool anidro. As reações desse processo estão descritas no Anexo, Figura 4A.

♦ **Furfural:** foi determinado por meio de leituras espectrofotométricas na região visível do espectro (520 nm), utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu – UV – 160 IPC. Para determinar a quantidade de furfural presente nas amostras, foram comparadas as absorvâncias observadas com os valores das absorvâncias obtidas por meio de uma curva de calibração construída previamente com soluções padrão de etanol/furfural, contendo quantidades conhecidas de furfural. Para a dosagem do furfural, o destilado foi corrigido para 50°GL. As quantidades de furfural foram expressas em miligrama de furfural para 100 mL de álcool anidro.

♦ **Cobre:** foi realizado por meio de dois procedimentos: i) *Absorção atômica* - em espectrômetro Varian AA – 175, com gás combustível acetileno e ar como suporte, lâmpada de cátodo oco, fenda 0,2 mm, comprimento de onda

324,8 nm, voltagem de 460 v e amperagem de 3 A. As quantidades de cobre foram determinadas por meio de comparação das leituras observadas nas amostras de aguardente, com valores das leituras referentes a uma curva de calibração construída previamente. A quantidade de cobre foi expressa em miligrama de cobre por litro da amostra. ii) *Metodologia oficial (MAPA)* - em espectrofotômetro na região visível do espectro a 546 nm. As quantidades de cobre foram determinadas por comparação das absorbâncias observadas nas amostras de cachaça, com valores de absorbâncias referentes a uma curva de calibração construída previamente, utilizando-se sulfato de cobre pentaidratado como padrão primário. As reações desse processo estão descritas no Anexo, Figura 5A.

A comparação estatística entre os dois métodos foi realizada utilizando-se o teste t de “Student” para amostras emparelhadas (Lapponi,1997).

3.2 Adsorção

Para a análise de adsorção de cobre, foram utilizadas as seguintes soluções: sulfato de cobre pentaidratado em etanol e em aguardente comercial.

Para o ensaio de adsorção, foi empregado o sulfato de cobre nas concentrações 25, 50 100, 250 e 500 mg/L e dois aluminossilicatos: zeólita ZSM-5 e a argila bentonita. Foram utilizados 10 mL de cada solução e 5 mg de cada aluminossilicato, deixados em contato por 24 horas, sob agitação. Logo em seguida, o material foi filtrado, diluído e posteriormente submetido a leitura em um espectrômetro de absorção atômica.

Os valores de cobre foram quantificados por meio de comparação das leituras observadas nas amostras de aguardente, com valores referentes a uma curva de calibração construída previamente. Pelos valores de cobre encontrados, foi possível calcular o q_{eq} (quantidade de cobre adsorvida), pela seguinte

equação: $q_{eq} = (C_i - C_e) \frac{V(L)}{m(g)}$, em que C_i é a concentração inicial de cobre

antes da adsorção, C_e é a concentração de cobre após a adsorção, sendo a concentração de equilíbrio, V é o volume gasto da solução em litros e m é a massa em gramas de aluminossilicato utilizado.

Com esses resultados, foi possível construir as isotermas, que permitem visualizar todo o processo de adsorção.

3.3 Avaliação dos congêneres aldeído, éster e álcool superior após adsorção

Como os valores de cobre estavam bem abaixo dos valores permitidos pela legislação, foi feito um *blend* das várias cachaças analisadas e, em seguida, foram colocadas em alambique de cobre para simular teores maiores que 5mg/L.

Para um novo ensaio de adsorção, empregaram-se 0,2 g de zeólita em 400 mL de cachaça enriquecida com cobre e 0,2 g de bentonita em 400 mL de cachaça também enriquecida com cobre.

Como método de comparação, foi utilizado uma testemunha, e logo a seguir, esse material foi deixado em contato por 24 horas. Parte dessa cachaça foi reservada para a quantificação de cobre e o restante foi destilado para que as análises de aldeído, éster e álcool superior pudessem ser realizadas. A escolha desses congêneres foi pelo fato de esses serem responsáveis pelo aroma e sabor da aguardente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises físico-químicas

Os resultados das análises das 10 marcas de aguardente estudadas estão apresentados na Tabela 3.

Todas as marcas apresentaram grau alcoólico de acordo com os limites permitidos pela legislação (38° a 54° GL), com exceção da marca “E”, que apresentou 37° GL de grau alcoólico, o que corresponde a apenas 2,6% abaixo do limite mínimo permitido. Em média, o grau alcoólico das 10 marcas analisadas foi de 42,6° GL. O baixo grau alcoólico presente em aguardentes pode ser ocasionado pela estocagem da cana-de-açúcar por muito tempo, (provavelmente sofrendo deteriorações fisiológicas e bacteriológicas), assim com perdas de álcool no decorrer da fermentação alcoólica, ocasionando redução do rendimento em álcool nessa etapa do processo (Cardoso, 2001).

A acidez volátil é um composto secundário que depende do processo fermentativo, e o controle dos fatores; como cepa da levedura utilizada, pureza da fermentação, tempo e temperatura da fermentação, manejo do mosto e principalmente higienização são essenciais para minimizar a ocorrência dessa acidez (Cardoso, 2001). No caso da acidez em ácido acético, houve uma variação de 20,08 a 193,73 mg/100 mL de álcool anidro. A marca “G” apresentou um valor de 193,73 mg/100 mL de álcool anidro, tendo sido a única aguardente com valor fora do limite estabelecido pela legislação, correspondendo a 29,20% acima desse limite. Esse valor elevado de acidez volátil pode ser devida ao reflexo de um processo fermentativo malconduzido, no qual a matéria-prima e o fermento não se encontraram em condições favoráveis de processamento. A média apresentada das 10 marcas analisadas

para a acidez foi de 59,6 mg/100mL de álcool anidro. De acordo com Nóbrega (1994), é normal uma aguardente de cana, após passar por um processo de destilação, carregar consigo uma discreta quantidade de ácidos, principalmente os de forma volátil.

De acordo com Yokoya (1995), os ésteres podem ser oriundos da reação de esterificação entre um ácido e um álcool. Essa reação pode ser catalisada por enzimas, esterases, ou pode ser efetuada quimicamente sem a interferência de enzimas. Os ésteres são compostos importantes para a formação do “flavour” da bebida e a sua formação se dá principalmente durante o processo de maturação e envelhecimento. Os ésteres apresentaram valores de acordo com o limite permitido pela legislação, que é de 200 mg/L. Houve variação de 13,25 a 63,17 mg/100mL, com média de 31,6 mg/100 mL de álcool anidro.

Cardoso (2001) comenta que a grande parte da fração aldeídica presente no mosto é separada durante a destilação na fração cabeça. As aguardentes ricas em aldeídos são provenientes de alambiques que não separam os produtos da cabeça. Os teores de aldeídos variaram de 5,68 a 24,45 mg/100mL de álcool anidro, com média igual a 13,42 mg/100mL de álcool anidro. Como o limite máximo permitido pela legislação é de 30 mg/100mL de álcool anidro, os aldeídos apresentaram valores de acordo com a exigência legal.

A produção de álcoois superiores parece ser uma característica das leveduras em geral, e as quantidades produzidas variam com as condições de fermentação e também com o gênero, espécie e provavelmente com a cepa utilizada (Giudici et al., 1990). Quanto aos álcoois superiores, todas as 10 marcas analisadas estiveram dentro do padrão (limite máximo permitido de 360 mg/100mL de álcool anidro), com variação de 121,45 a 275,17 e média de 196,96. Tal conformidade pode ser devida à preocupação dos produtores em utilizar cana despontada, armazenar o material por um período inferior a 48

horas, utilizar levedura com boa atividade e monitorar a temperatura e pH do mosto durante o processo fermentativo.

O furfural e o hidroximetilfurfural podem estar presentes no caldo de cana quando a colheita da cana é precedida de queima. Masson (2005) relata que a queima do palhiço da cana-de-açúcar propiciou um aumento na concentração de furfural na aguardente e que os demais componentes nas aguardentes estudadas não foram afetados significativamente pela queima prévia da cana-de-açúcar. Das 10 marcas analisadas, apenas a “F” apresentou valor superior ao limite máximo permitido pela legislação (5 mg/100mL de álcool anidro), estando 15,20% acima desse limite. A variação encontrada entre as marcas foi de 0,32 a 5,76 e a média foi de 1,737.

O metanol é um componente indesejável na aguardente, sendo altamente tóxico para o homem. Das marcas analisadas, todas estavam dentro do limite máximo estabelecido (20 mg/100mL de álcool anidro). Os teores desse contaminante variaram de 0,003 a 0,12 e a média encontrada, para as 10 marcas analisadas, foi de 0,0743. De forma semelhante, Vargas & Glória (1995) também verificaram a ocorrência de baixos teores desse contaminante nas aguardentes analisadas.

Apesar de a maioria das marcas terem se enquadrado nos limites estabelecidos pela legislação, pode-se observar que, das dez marcas estudadas, três apresentaram-se com algum componente fora do padrão. Analisando 94 aguardentes diferentes, Miranda (2005) observou que 56 amostras (60%) apresentaram-se não conformes em pelo menos um dos componentes analisados. Resultados semelhantes foram observados por Vargas & Glória (1995), que constataram uma não-conformidade de 65% em 511 das amostras de aguardentes estudadas.

Quanto à variação nos resultados obtidos entre as marcas, observa-se, com base no coeficiente de variação, que o componente furfural foi o mais

variável (CV = 102,5%), seguido da acidez em ácido acético (CV = 89,1% ,
éster (CV = 53,7%), metanol (53,1%), aldeído (44,3%), álcool superior
(CV=23,2%) e grau alcoólico (6,6%).

TABELA 3 Composição físico-química de 10 marcas de cachaças artesanais.

| Marcas | *Componentes | | | | | | |
|------------------|----------------|----------------|--------|---------|--------------|----------|---------|
| | Grau alcoólico | Acidez volátil | Éster | Aldeído | Álcoois sup. | Furfural | Metanol |
| A | 45 | 20,08 | 17,67 | 17,35 | 214,98 | 1,06 | 0,08 |
| B | 45 | 34,6 | 14,41 | 10,6 | 232,53 | 1,36 | 0,09 |
| C | 40 | 22,59 | 63,17 | 5,68 | 275,17 | 0,7 | 0,07 |
| D | 42 | 82,47 | 43,33 | 8,87 | 201,55 | 1,74 | 0,06 |
| E | 37 | 24,42 | 22,26 | 24,45 | 166,75 | 4,06 | 0,07 |
| F | 46 | 30,77 | 20,47 | 9,16 | 206,55 | 5,76 | 0,12 |
| G | 44 | 193,73 | 13,25 | 16,88 | 206,97 | 1,4 | 0,11 |
| H | 44 | 80,78 | 29,12 | 13,66 | 210,33 | 0,55 | 0,12 |
| I | 40 | 72,62 | 46,33 | 19,35 | 121,45 | 0,32 | 0,02 |
| J | 43 | 34,1 | 45,56 | 8,19 | 133,33 | 0,42 | 0,003 |
| Média | 42,6 | 59,616 | 31,557 | 13,419 | 196,961 | 1,737 | 0,0743 |
| Limite Min. MAPA | 38 | - | - | - | - | - | - |
| Limite Max. MAPA | 54 | 150 | 200 | 30 | 360 | 5 | 20 |

*Obs.: Os componentes estão expressos em mg/100mL de álcool anidro, exceto o cobre, apresentado em mg/L

4.2 Análise de cobre pelos métodos oficial e por espectrometria de absorção atômica

Os resultados obtidos com base na espectrometria de absorção atômica e na espectrofotometria (metodologia oficial) estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 Teores de cobre, em mg/L, obtidos pela metodologia oficial e espectrometria de absorção atômica em 10 marcas de cachaça.

| Marcas | Metodologia oficial (espectrofotometria) | Espectrometria de absorção atômica |
|--------|---|---------------------------------------|
| A | 0,56 | 0,49 |
| B | 2,43 | 0,94 |
| C | 0,56 | 1,76 |
| D | 1,12 | 0,54 |
| E | 2,18 | 3,76 |
| F | 1,04 | 2,20 |
| G | 1,96 | 0,83 |
| H | 4,19 | 3,59 |
| I | 3,58 | 2,95 |
| J | 0,23 | 0,18 |
| Média | 1,785 | 1,724 |

Das 10 marcas analisadas pelas duas metodologias, nenhuma delas apresentou concentração de cobre superior ao limite máximo permitido pela legislação, que é de 5 mg/L, mas é importante ressaltar que para aqueles

produtores que desejam exportar seu produto, a atenção deve ser especial, pois o limite máximo é de apenas 2 mg/L de cobre. Dessa forma, sabe-se que os teores de cobre contaminante presente nas aguardentes brasileiras, jamais representaram problema de saúde pública, dados os níveis encontrados e os limites de ingestão recomendados pela Organização Mundial de Saúde (Fao-Who, 1976).

Os teores médios encontrados para análise em espectrômetro de absorção atômica e pela metodologia oficial foram 1,785 mg/L e 1,724 mg/L, respectivamente. A comparação com base no teste estatístico “t” não mostrou diferença significativa entre esses valores médios. Infere-se por esse resultado, que o método de espectrometria de absorção atômica pode ser considerado como uma alternativa para a análise de cobre em aguardentes. No entanto, é necessária a realização de novos trabalhos para a validação desse resultado com a utilização de número maior de amostras.

4.3 Adsorção

4.3.1 Adsorção do cobre em solução de etanol ou aguardente

Para observar o comportamento do cobre em etanol – 40% (simulando uma cachaça industrial) e em aguardente (cachaça artesanal), foram realizados testes de adsorção em dois materiais comumente empregados na adsorção de metais (zeólita ZSM-5 e bentonita).

Os resultados da adsorção de cobre pelos aluminossilicatos (bentonita e zeólita ZSM-5) são mostrados pelas isotermas de adsorção (Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4) nas soluções de etanol (40%) e aguardente.

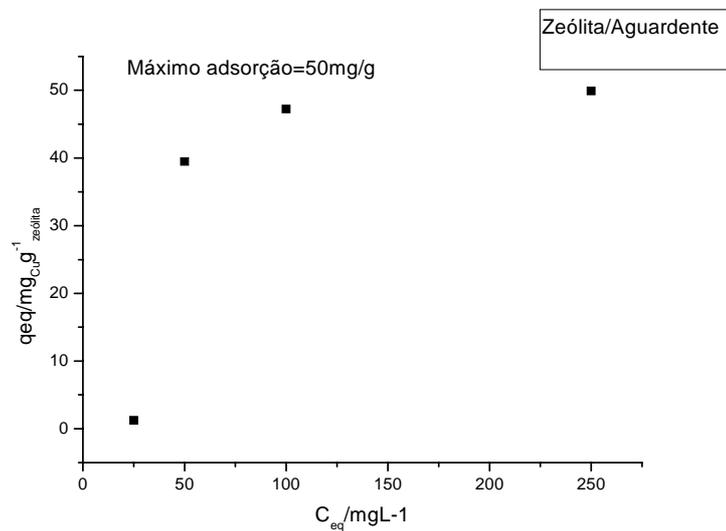


FIGURA 4 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em zeólita/aguardente

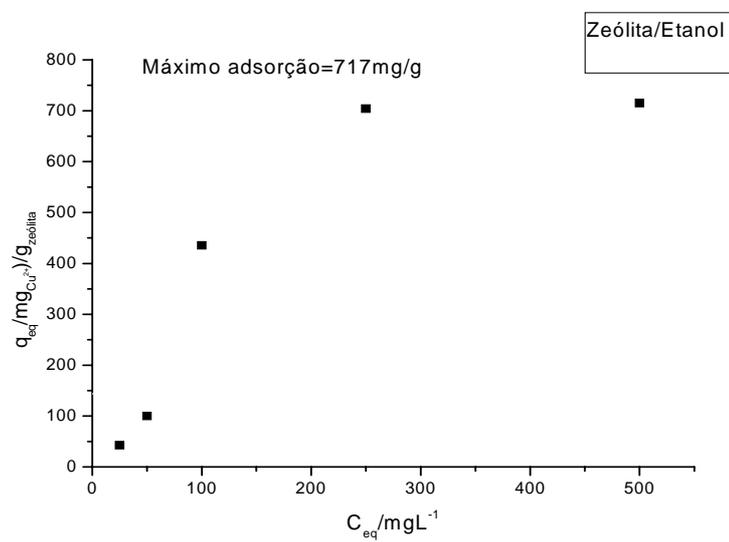


FIGURA 5 Isoterma de adsorção de Cu^{2+} em zeólita/etanol.

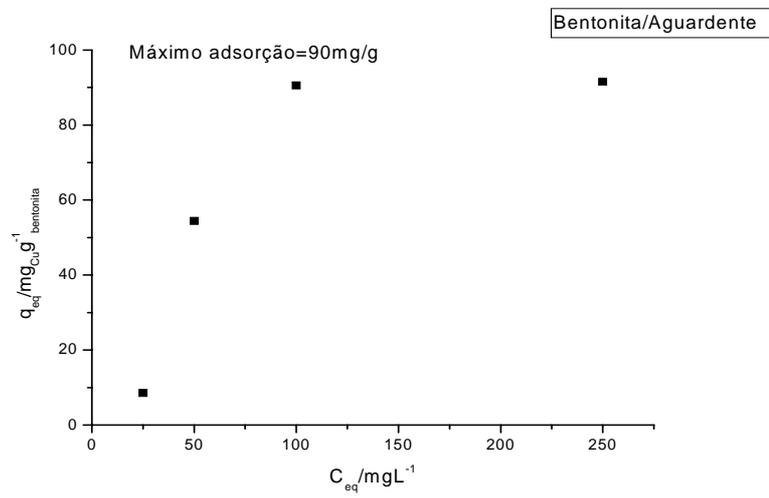


FIGURA 6 Isotherma de adsorção de Cu^{2+} em bentonita/aguardente

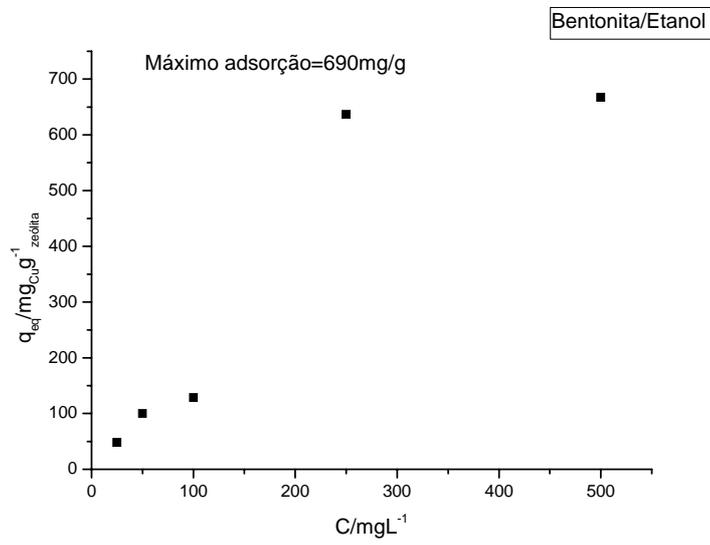


FIGURA 7 Isotherma de adsorção de Cu^{2+} em bentonita/etanol.

Pelas isotermas de adsorção de cobre, verificou-se que tanto a zeólita quanto a bentonita adsorveram cobre de modo semelhante. Por meio delas, pôde-se verificar também que tanto a zeólita *ZSM-5* quanto a bentonita adsorveram significativamente mais cobre em etanol, quando comparado ao cobre em aguardente. De acordo com as isotermas no gráfico, a capacidade máxima de adsorção de cobre em etanol para a zeólita *ZSM-5* foi de aproximadamente 717 mg Cu²⁺/g_{zeólita} e para a aguardente foi de aproximadamente 50 mgCu²⁺/g_{zeólita}. A capacidade máxima de adsorção de cobre em etanol para a bentonita foi de aproximadamente 690 mg Cu²⁺/g_{bentonita} de Cu²⁺ e para a aguardente foi de aproximadamente 90 mgCu²⁺/g_{bentonita} de Cu²⁺. Com esses resultados infere-se que o cobre em aguardente pode estar ligado a moléculas volumosas, como, por exemplo, álcoois superiores, dificultando sua entrada nos poros pequenos da argila (bentonita) e da zeólita (*ZSM-5*). Essas moléculas mais volumosas podem estar sendo geradas durante o processo de fermentação em alambique de cobre. Na Figura 8 há um esquema da adsorção de cobre nos poros dos aluminossilicatos.

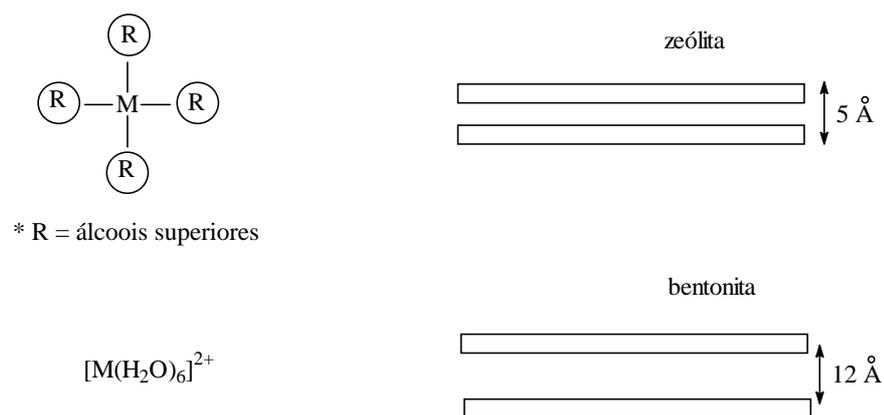


FIGURA 8 Esquema da adsorção de Cu²⁺ em zeólita *ZSM-5* e bentonita.

4.3.2 Avaliação dos congêneres aldeído, álcool superior e éster após adsorção de cobre

Os resultados dos congêneres são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5 Concentração dos principais congêneres da aguardente, após adsorção de cobre, e variação percentual em relação à testemunha.

| Trata- Mento | Cobre (mg/L) | Var. (%) | Alc.Sup (mg/L). | Var. (%) | Aldeídos (mg/L) | Var. (%) | Ésteres (mg/L) | Var. (%) |
|--------------------|-----------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Test.* | 6,63 | - | 226,54 | - | 16,96 | - | 62,25 | - |
| Bentonita | 4,68 | -29,4 | 195,03 | -13,9 | 15,63 | -7,8 | 50,09 | -19,5 |
| Zeólita | 5,20 | -21,6 | 203,54 | -10,2 | 16,38 | -3,4 | 57,38 | -7,8 |
| Lim.máx. (MAPA) | 5,0 | - | 360,0 | - | 30,0 | - | 200,0 | - |

*Aguardente na ausência de material adsorvente.

Observa-se que a bentonita foi mais eficiente na remoção do cobre do que a zeólita. A redução foi de 29,4% em relação à testemunha, o que foi suficiente para resultar em um valor abaixo do máximo permitido pela legislação. Já no caso da zeólita, a redução de 21,6% , apesar de ter sido relevante, não foi o suficiente para abaixar a concentração de cobre ao nível exigido. Pode-se observar ainda que a utilização desses materiais adsorventes alterou a concentração dos componentes que dão sabor e aroma à bebida (álcoois superiores, aldeídos e ésteres). A bentonita promoveu maior redução na concentração de congêneres, quando comparada com a zeólita.

No caso dos álcoois superiores, a bentonita promoveu uma redução de 13,9% em relação à testemunha, ao passo que a zeólita contribuiu com 21,6% de redução. Para os aldeídos, a bentonita e a zeólita promoveram reduções de 7,8% e 3,4%, respectivamente. E quanto aos ésteres, as reduções foram de 19,5% e 7,8% para a bentonita e zeólita, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

- A maioria das marcas de aguardente enquadrou-se nos limites estabelecidos pela legislação. Das dez marcas estudadas, três apresentaram-se com algum componente fora do padrão.
- As concentrações de cobre, obtidas pela metodologia oficial (espectrofotometria na região visível) e pela espectrometria de absorção atômica, apresentaram valores concordantes entre si e de acordo com a legislação. Entretanto, é necessário que novos trabalhos, com maior número de amostras, sejam desenvolvidos para que se obter resultados mais conclusivos.
- A zeólita e a bentonita adsorveram mais cobre quando estiveram presentes em etanol do que quando em aguardente. Sugere-se com base nesses resultados, que o cobre em aguardente pode estar ligado a moléculas volumosas, como, por exemplo, álcoois superiores, dificultando sua entrada nos poros pequenos da argila bentonita e da zeólita *ZSM-5*.
- Quando os aluminossilicatos estiveram presentes na aguardente impregnada com cobre em alambique, a bentonita foi mais eficiente na remoção do cobre do que a zeólita, mas ambas reduziram as concentrações dos componentes secundários da aguardente. Nesse caso, a zeólita é mais recomendada na remoção de cobre, pois a redução das concentrações dos componentes secundários foi menor, não descaracterizando a aguardente.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIANUAL 2004. Anuário da agricultura brasileira. A potência do álcool nos próximos dez anos. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2004. p.213-215.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo. V. 25, n. 6. nov./dez. 2002.

AGUIAR, P.M. **Aspectos físico-químicos de cachaças armazenadas em tonéis de carvalho**. 2004. 73 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ANDRADE, L.A.B. Cultura da cana-de-açúcar. In: _____. **Produção artesanal de cachaça de qualidade**. Lavras: UFLA, 2003. p. 01-17.

ANDRADE, L.A.B. et al. Utilização de variedades selecionadas de cana-de-açúcar na produção de cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.23, n.217, p.33-36, 2002.

AQUARONE, E. Generalidades sobre bebidas alcoólicas. In: CARDOSO, M.G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA, 2001. p.19-50.

AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: E. Blücher, 2001. v.4, 230p.

AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo, E. Blücher, 1983. 243 p. (Biotecnologia, 5).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. **Cachaça**. Disponível em: <[http:// www.abrabe.org.br/cachaça.php](http://www.abrabe.org.br/cachaça.php)>. Acesso em: 19 jan. 2006.

BEZERRA, C.W.B. **Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li^+ , Ca^+ e Mg^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2}** . 1995 Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 53p. São Carlos, SP.

BLINDER, F.; VOGES, E.; LAUGEL, P. The problem of metanol concentration admissible in distilled fruit spirits. **Food Additives and Contaminants**, London, v.5, n.3, p.343-351, July/Sept. 1988.

BRASIL. Decreto nº 2.314 do Ministério da Agricultura de 04 de setembro de 1997. Dispõe sobre o registro, classificação, padronização, produção e fiscalização das bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 05 de setembro de 1997.

BRASIL. Decreto nº 4.851 – 02 de outubro de 2003. Altera dispositivos do Regulamento aprovado pelo Decreto nº 2.314, de 04 de setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Complementação de padrões de identidade e qualidade para destilados alcoólicos, Brasília, Portaria nº 371, **Diário Oficial da União** 18 set. 74.

BOZA, Y.; HORII, S. A destilação na obtenção de aguardente de cana-de-açúcar. **Boletim SBCTA**, Campinas, SP, v.1, n.33, p.98-105, 1999.

CADENA, F.; RIZVI, R.; PETER, R.W. In: MIDI ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 22., 1970. **Proceedings...** Drexel University, Drexel E.U.A., 1990. p.77.

CAMPELO, E.A.P. Agro-negócio da cachaça de alambique de Minas Gerais: panorama econômico e social. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.23, n.217, p.7-18, 2002.

CARDOSO, M.G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA, 2001. 264p.

CARLILE, M.J.; WATKINSON, S.C.; GOODAY, G.W. **The fungi**. 2.ed. California: Academic, 2001. 558p.

CASCUDO, L.C. **História da alimentação no Brasil**. Belo Horizonte: Itatiaia/EDUSP, 1983. v.1.

CHAVES, J.B.P. **Cachaça: produção artesanal de qualidade**. Viçosa: CPT, 1998. (Manual Técnico).

CHERUBIN, R. A. **Efeitos da adição de benzoato de sódio na fermentação alcoólica para produção de aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum ssp*)**. 1998. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

COTTON, F.A.; WILLKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**, 6thed. New York: J. Wiley, 1999.

DEGASPARI, J. **The American Society of Mechanical Engineer**. Disponível em: <[http://www.memagazine.org/backissues/april 2001](http://www.memagazine.org/backissues/april%202001)>. Acesso em: 18 jan. 2006.

DRINKS INTERNATIONAL. **Major export drive for world’s “biggest Brand”**. England:1994. p.40.

DUNCAN, P.S.; PIGGOTT, J.R. Science of technology of whiskies. **Longman Scientific & Technical**. New York, 1989.

EVANGELISTA, A.R. Aproveitamento de resíduos da fabricação da cachaça. In: _____. **Produção artesanal de cachaça de qualidade**. Lavras: UFLA: 2003. p. 52-60.

FARIA, J.B. **A redução dos teores de cobre contaminante de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)**. 1982. Dissertação (Mestrado Ciências Farmacêuticas)-Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo.

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

FERNANDES, E.A.N. **Determinação de cálcio, cobre, cromo, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco em etanol por espectrometria de absorção atômica**. 1981. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GALHIANE, M.S. **Análise de aroma em bebidas por cromatografia gasosa de alta resolução.** 1989. 99p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

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

GOMES, C.F. **Argilas:** o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GUTIERREZ, L.E. Produção de álcoois superiores por linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.50, n.3, p.464-472, 1997.

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

IHDE, A.J. **The development of modern chemistry.** New York: Dover, 1984. 851p.

IZUMI, Y.; URABE, K., ONAKA, M. **Zeolite, clay, and heteropololy acid in organic reactions.** New York, VCH, 1992.

JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M.D.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p.734-738, set./out. 2004.

LAPPONI, J.C. **Estatística usando Excel 5 e 7.** São Paulo: Lapponi Treinamento, 1997. 420p.

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

LEHTONEN, M.; JOUNELA-ERIKSSON, P. Volatile and non-volatile compounds in the flavour of alcoholic beverages. In: PIGOTT, J.R. **Flavour of distilled beverages:** origin and development. Florida: Verlag Chemie International, 1983. p.64-78.

LIMA, A.J.B. **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre. 2005. 64 p.** -Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

LIMA, U.A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. (Coord.). **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação.** São Paulo: E. Blücher, 1983. Cap. 4, p.79-103. (Biotecnologia, 5).

LIMA, U.A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BOZANI, W. (Ed.). **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação.** São Paulo: E. Blücher, 2001. p.145-182.

LIMA-NETO, B.S. et al. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v.17, n.3. p.220-223, maio/jun. 1994.

LOON, J.C.V. **Selected methods of trace metal analysis: biological and environment samples.** New York: J. Wiley, 1985. 357p.

LOPEZ, R. Cachaça amplia potencial de consumo no mercado externo. **STAB. açúcar, álcool e subprodutos**, p.18-24, jul. 2003. Disponível em: <<http://www.engarrafadormoderno.com.br>>. Acesso em: 10 jan. 2006.

MAIA, A.B.R. Componentes voláteis da aguardente. **STAB, Piracicaba**, v.12, n.6, p.29-34, 1994.

MAIA, A.B.R.A.; NELSON, D. Comparative study of soy and flours on the of alcoholic fermentation in successive batches. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v.59, p.171-179, 1994.

MAIA, A.B.R.A.; PEREIRA, A.J.G.; LIMA, L.A. Fermentação alcoólica semi-contínua destinada à produção de aguardentes. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, p.33-36, 1991.

MAIA, A.B.; PEREIRA, A.J.G.; SCHAWBE, W.K. **Segundo curso de tecnologia para produção de aguardente de qualidade**. Belo Horizonte: UFMG/Escola de Engenharia da UFMG/Fundação Cristiano Ottoni, 1994. 65p.

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

MENDONÇA, A.T. et al. Avaliação fisiológica das leveduras fermentativas de caldo de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA SALVADOR, 20., 1999, Salvador. **Resumos ...** Salvador, MG: 1999. 269p.

MIRANDA, M.B. **Avaliação físico-química de cachaças comerciais e estudo da influência da irradiação sobre a qualidade da bebida em tonéis de carvalho**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba

MOTA, C.C. et al. Competição de novas variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) em Alagoas. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 6., 1996, Maceió. **Anais...** Maceió, AL: 1996. p.245-252.

MUTTON, M.R.; MUTTON, M.A. **A aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: Fundação Estadual de Pesquisas Agronômicas, 1992. 171p.

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

NASCIMENTO, R.F. et al. Mineral Profile of Brazilian cachaças and other international spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.12. p.17-25, 1999.

NÓBREGA, I.C.C. **Características de qualidade de aguardentes de cana comerciais e comparação entre dois processos de fermentação**. 1994. 67p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

NOVAES, F.V. **Tecnologia da aguardente**. Piracicaba: Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, 1970. 143p.

NOVAES, F.V. **Curso de extensão em aguardente de cana.** Piracicaba. ESALQ. 1974.

NOVAES, F.V. **Produção e qualidade da aguardente de cana.** Piracicaba: ESALQ, 1995. 27 p. Apostila.

NOVAES, F.V. Em nome da qualidade da aguardente de cana. **O Engarrafador Moderno**, São Paulo, v.7, n.46, p.68-73, jan/fev. 1997.

NYKANEN, L.; NYKANEN, I. **Rum flavour of distilled beverages: Origin and development.** Pigoott Chichiste: Society of Chemical Industry/Elis Harwood, 1983. p.49-63.

OLIVEIRA, E.S. **Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade da aguardente de cana por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais.** 2001. 135p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)-Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.

OLIVEIRA, L.C.A. **Desenvolvimento de novos materiais de novos materiais baseados em argilas e carvões para aplicações como catalizadores e adsorventes em processos de remediação ambiental.** 2003. 183p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PATARO, C. et al. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.23, n.217, p.37-43, 2002.

PEÑA, Y.P. et al. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.403, n.1-3, p.243-249, 2000.

PERGHER, S.B.C. et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.5, set./out. 2005.

PIGOTT, J.R.. (Ed.). **Distilled beverage flavour.** Weinheim: VCA, 1989.

PIGOTT, N.N.; SHARP, R.; DUNCAN, R.E.B. **The science and technology of whiskies.** New York: Longman, 1989.

POTTER, N.N. **Food science**. Westport: Ani. 1980. 653p.

RIBEIRO, C.A.; HORII, J. Caldo clarificado para a produção de aguardente de cana. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2., 1997, Campinas. **Resumos...** Campinas: FEA/UNICAMP, 1997. p.121.

ROSE, A.H.; HARISON, J.S. (Ed.). **The yeasts**. London: Academic, 1970.

SARGENTELLI, V. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.3, p.290-293, maio/jun. 1996.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Diagnóstico da cachaça de Minas Gerais**. Belo Horizonte: SEBRAE-MG, 2001. 259p.

SEGOVIA, F.M. Tamices moleculares. In: _____. **Curso iberoamericano tamices moleculares**. Caracas: 1993. p.1-24.

SCHWAN, R.F. Fermentação. In: CARDOSO, M.G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA, 2001. 260p.

SCHWAN, R.F.; CASTRO, H.A. Fermentação alcoólica. In: CARDOSO, M.G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA, 2001. p.45-57.

SIEBALD, H.G.L. et al. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.23, n.217, p.59-62, 2002.

SOUZA, L.G.; LLISTÓ, A.S.M. Alguns componentes do coeficiente não alcoólico das aguardentes de cana: Determinação por cromatografia de fase gasosa. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, n.3, p.109-112, 1978.

STUPIELLO, J.P. Produção de aguardente: qualidade da matéria-prima. In: MUTTON, M.J.R.; MUTTON, M.A. (Ed.). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal, SP:Unesp, 1992. p.9-22.

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

VARGAS, E.A.; GLÓRIA, M.B. Qualidade da aguardente de cana (*saccharum officinarum* L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.15, n.1, p.43-49, jan./jun. 1995.

VENTUTINI, N. **La mia grappa**: tutto quello che bisogna sapere per fare e scegliere la grappa migliore. Padova: MEB. 1987.

WINDHOLTZ, M. **The merck index**. Rahway: Merck, 1976.

YOKOYA, F. **Fabricação de aguardente de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 1995. 283p.

7 ANEXOS

| ANEXO A | Página |
|--|---------------|
| FIGURA 1A - Metanol..... | 56 |
| FIGURA 2A - Aldeídos..... | 57 |
| FIGURA 3A - Alcoois superiores..... | 58 |
| FIGURA 4A - Ésteres..... | 59 |
| FIGURA 5A - Cobre..... | 60 |

Metanol:

O método baseia-se na separação do metanol dos constituintes não-voláteis por simples destilação. Esse é, então, oxidado a formaldeído, o qual reage com o ácido cromotrópico em presença do ácido sulfúrico concentrado, formando um composto colorido. A leitura é feita em espectrofotômetro a 575 nm.

Reações:

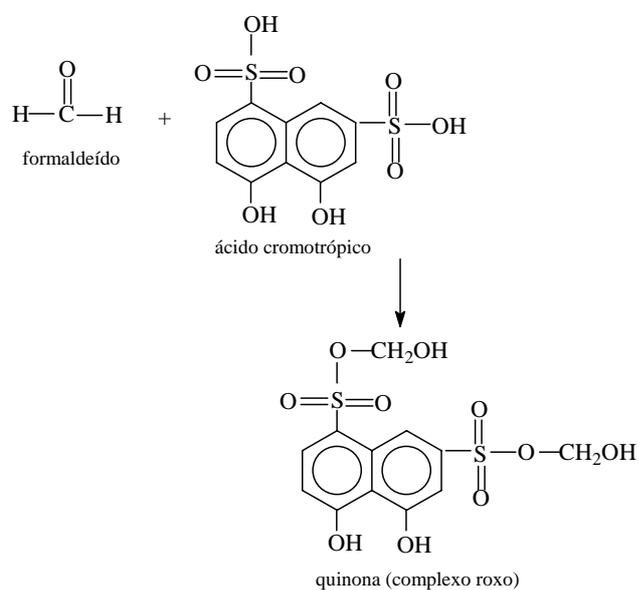
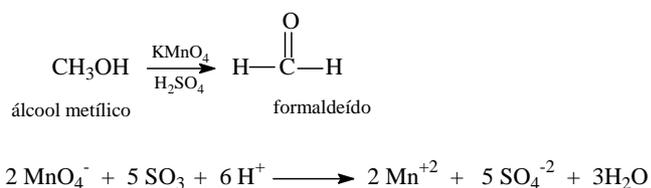
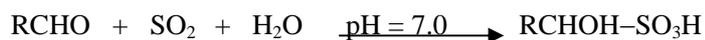


FIGURA 1A Reações que ocorrem na análise físico-química de metanol em aguardente de cana.

Aldeídos:

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

Reações:



O SO₂ em excesso reage com I₂ em meio ácido.



Em meio alcalino, o aldeído é então determinado.

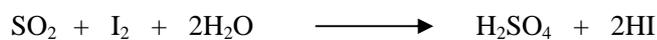


FIGURA 2A Reações que ocorrem na análise físico-química de aldeídos em aguardente.

Álcoois superiores:

Consiste na reação colorimétrica entre o álcool superior, ácido sulfúrico concentrado e um aldeído cíclico apropriado (dimetilaminobenzaldeído-DMAB). A técnica envolve a formação da substância colorida pela interação do hidrocarboneto insaturado com o aldeído cíclico em presença de ácido sulfúrico concentrado. Por se tratar de um método colorimétrico, é necessária a construção de uma curva-padrão utilizando uma solução padrão de álcoois isoamílico e isobutílico e fazem-se as leituras em espectrofotômetro a 540 nm.

Reações:

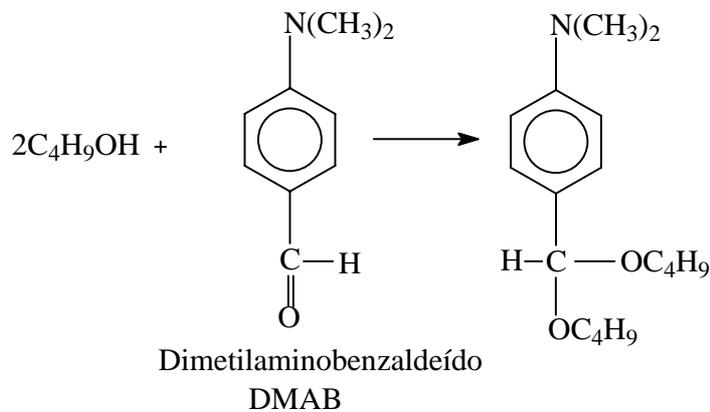


FIGURA 3A Reações que ocorrem na análise físico-química de álcoois superiores em aguardente.

Ésteres:

A quantificação dos ésteres é feita com base na hidrólise alcalina presente na bebida, seguindo da titulação dos ácidos liberados com uma solução padronizada de hidróxido de sódio.

Reações:

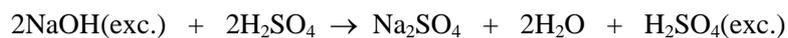
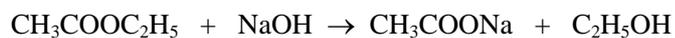


FIGURA 4A Reações que ocorrem na análise físico-química de ésteres em aguardente.

Cobre:

O cobre (Cu^{++}) forma um complexo colorido de cor vermelha com 2,2-diquinolilo (em pentanol ou hexanol) e um violeta em álcool iso-amílico. A hidroxilamina em acetato de sódio é usada para reduzir o cobre.

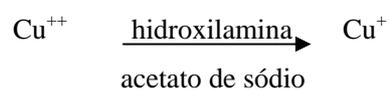
Reações:

FIGURA 5A Reações que ocorrem na análise físico-química do cobre em aguardente.