



**ANA PAULA ABRANTES**

**IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS EM CACHAÇA MANTIDA EM  
EMBALAGENS DE POLI(TEREFTALATO) DE ETILENO,  
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO.**

**LAVRAS – MG  
2022**

**ANA PAULA ABRANTES**

**IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
CACHAÇA MANTIDA EM EMBALAGENS DE POLI(TEREFTALATO) DE  
ETILENO, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof (a). Dr (a). Maria das Graças Cardoso  
Orientadora

Prof (a). Dr (a). Ana Maria de Resende Machado  
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira  
Coorientadores

**LAVRAS - MG  
2022**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Abrantes, Ana Paula.

Identificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em  
cachaçamantida em embalagens de poli(tereftalato) de etileno, sob  
diferentes condiçõesde armazenamento. / Ana Paula Abrantes. -  
2022.

112 p. : il.

Orientador(a): Maria das Graças Cardoso.

Coorientador(a): Ana Maria de Resende Machado, Guilherme  
Max Dias Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Cachaça. 2. Embalagens PET. 3. Hidrocarbonetos  
Policíclicos Aromáticos. I. Cardoso, Maria das Graças. II.

**ANA PAULA ABRANTES**

**IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
CACHAÇA MANTIDA EM EMBALAGENS DE POLI(TEREFTALATO) DE  
ETILENO, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO.**

**IDENTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN  
CACHAÇA KEPT IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) PACKAGING  
UNDER DIFFERENT STORAGE CONDITIONS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de agosto de 2022.

Dr. Manuel Carlos Mínez Tábua UP  
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira UFLA

Prof (a). Dr (a). Maria das Graças Cardoso  
Orientadora

Prof (a). Dr (a). Ana Maria de Resende Machado  
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira  
Coorientadores

**LAVRAS - MG  
2022**

## AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus, pelas bênçãos concedidas e por diariamente me fazer forte e por me permitir sabedoria.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química, ao Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente, ao Laboratório de Química Orgânica – Óleos Essenciais, pela infraestrutura e oportunidade de desenvolver o trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - 001), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Projeto CAG/APQ02424-16) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – 309733/2017-0), pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso, pela oportunidade, orientação, ensinamentos, paciência, confiança, amor e carinho em todos os momentos.

Aos meus coorientadores, Profa. Dra. Ana Maria de Resende Machado e Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, pela orientação e ensinamentos durante a minha caminhada.

A Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), principalmente às técnicas Lidiany e Franciane, pela colaboração nas análises.

E a todos os funcionários do Departamento de Química, pela ajuda e profissionalismo.

Aos meus pais e irmãos, por serem meu porto seguro, dando todo o amor e amparo na realização dos meus sonhos.

Aos meus familiares, pelas orações e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente, Gabriela Fontes, Pâmela, Maria Augusta e Maria Luisa por sempre apoiarem e ajudarem no trabalho de pesquisa. Agradecimento também, aos colegas do Laboratório de Óleos Essenciais, Vanuzia, Antonia Isadora, Cassia, Maria Beatriz, Marcus, Luciano, Ianca, Gabriela Campolina, Alex, Carolina, Marielly, Ana Beatriz e Samuel, pelo incentivo.

Aos amigos de vida que estiverem sempre dispostos a conversar, tornando a caminhada mais leve. Aos amigos que a UFLA me proporcionou, que cuidaram e estiveram comigo nos momentos mais difíceis. E a todos os amigos que Lavras me propiciou. Em menção especial à

minha família de Viçosa, “OxenteUai”, que mesmo de longe, sempre esteve presente em minha caminhada e ao nosso mascotinho JG, que chegou para alegrar nossas vidas.

E a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigada!

*“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender o caminho caminhando,  
refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar”*

*(Paulo Freire)*

## RESUMO

A cachaça é uma bebida exclusiva do Brasil, possuindo características sensoriais peculiares e grande amplitude histórica, cultural e econômica, tendo em vista que vem conquistando o mercado nacional e internacional, destacando-se por ser a segunda bebida mais consumida no mercado interno e o terceiro destilado mais consumido no mundo. Todas as etapas de produção desse destilado influenciam na composição volátil do produto, formando os compostos principais, etanol e água, e os compostos secundários, que são responsáveis pela percepção sensorial da bebida. Outras substâncias, consideradas negativas durante a cadeia produtiva, podem ser produzidas. Contaminantes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), comumente encontrados em bebidas e alimentos, vêm sendo estudados por possuírem características carcinogênicas e genotóxicas. Uma das formas de contaminação na cachaça é o uso de recipientes inadequados para o armazenamento desse destilado, bem como as condições de acondicionamento. Embalagens como o poli(tereftalato) de etileno (PET) têm sido amplamente utilizadas como embalagens de envase de bebidas, por apresentarem características convenientes, por serem mecanicamente resistente ao impacto, por serem incolor e inerte em relação aos outros plásticos. No entanto, é essencial atentar quanto ao uso de embalagens poliméricas em relação à interação embalagem-produto e ao fator de migração de compostos potencialmente prejudiciais à saúde humana, como os HPA's. Objetivou-se neste trabalho analisar as qualidades físico-químicas e cromatográficas de uma amostra de cachaça acondicionada em embalagem PET, sob diferentes condições de armazenamento (laboratório, geladeira, sob incidência contínua de radiação solar e ao abrigo de luz), além de identificar e quantificar HPA's na mesma bebida, após um período de 12 meses. As análises físico-químicas foram realizadas segundo a metodologia estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e as análises dos HPA's foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na caracterização do PET, foram realizadas análises térmicas dos polímeros, empregando-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Observou-se que a qualidade das amostras foi afetada pela embalagem PET e pelas condições de armazenamento, causada por perdas da fração água-etanol, reação de oxidação e processos degradativos do polímero. O acondicionamento da cachaça em embalagens PET sob condições de laboratório apresentou concentrações elevadas para os compostos benzo[a]pireno (BaP) e benzo[a]antraceno em relação à amostra em recipiente de vidro, e a amostra sob incidência de radiação solar excedeu o limite máximo permitido pela União Europeia para o BaP. Esses HPA's são considerados marcadores cancerígenos. Infere-se, portanto, que o PET, apesar de apresentar características adequadas para uso na indústria de embalagens, para a cachaça, sob determinadas condições de armazenamento, podem interferir na qualidade do destilado, não sendo ideal para armazenamento dessa bebida.

**Palavras-chave:** Qualidade de cachaça. Contaminantes orgânicos. Embalagens poliméricas.



## ABSTRACT

Cachaça is an beverage exclusively from Brazil, with peculiar sensory characteristics and great historical, cultural and economic scope. It has been conquering the national and international market, standing out for being the second most consumed beverage in the domestic market and the third most consumed. distillate in the world. All stages of production of this distillate influence the volatile components of the product, forming the main compounds, ethanol and water, and the secondary compounds, which are responsible for the sensory characteristics of the beverage. Other substances, considered to be negative during the production chain, can be produced. Contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), commonly found in beverages and foods, have been studied because they have carcinogenic and genotoxic characteristics. One of the sources of contamination of cachaça is the use of inappropriate containers for the storage of this distillate, as well as the packaging conditions. Packaging such as poly(ethylene terephthalate) (PET) has been widely used as containers for beverages because they have convenient characteristics, are mechanically resistant to impact, are colorless and inert compared to other plastics. However, it is essential that care be exercised in the use of polymeric packaging with regard to the packaging-product interaction and the migration factor of compounds potentially harmful to human health, such as HPA's. The objective of this work was to analyze the physicochemical and chromatographic qualities of a sample of cachaça packed in PET containers under different storage conditions (laboratory, refrigerator, under continuous incidence of solar radiation and protected from light). The identification and quantification of HPA's in the same beverage was also determined after a period of 12 months. The physical-chemical analyses were performed according to the method established by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA) and the analyses of the HPA's were performed by high performance liquid chromatography. In the characterization of PET, thermal analyses of the polymers were performed using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and Fourier transform infrared (FTIR). The quality of the samples was affected by the PET packaging and storage conditions caused by losses of the water-ethanol fraction, oxidation reaction and polymer degradation processes. The cachaça samples stored in PET containers under laboratory conditions contained higher concentrations of the compounds benzo[a]pyrene (BaP) and benzo[a]anthracene than that of the sample stored in a glass container, and the BaP concentration in the sample subjected to solar radiation exceeded the maximum limit allowed by the European Union. These HPA's are considered cancer markers. It is inferred, therefore, that PET, despite having characteristics suitable for use in the cachaça packaging industry, can interfere with the quality of the distillate under certain storage conditions, and it is not ideal for storing this beverage.

**Keywords:** Cachaça quality. Organic contaminants. Polymeric packaging.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da cadeia produtiva da cachaça de alambique.....	23
Figura 2 - Reação simplificada do processo fermentativo.....	26
Figura 3 - Via metabólica do acetaldeído.....	34
Figura 4 - Formação de álcoois superiores a partir de aminoácidos.....	36
Figura 5 - Estruturas químicas de alguns exemplos de HPA's.....	41
Figura 6 - Esquema resumido do metabolismo de HPA's.....	43
Figura 7 - Mecanismo simplificado da reação do fragmento de DNA e um derivado epóxido.....	43
Figura 8 - Métodos de preparação do PET.....	56
Figura 9 - Mecanismos de degradação do PET.....	61
Figura 10 - Mecanismo simplificado de formação de HPA's.....	87
Figura 11 - Pontuações e cargas das análises de componentes principais na correlação de matriz construída usando dados para os componentes principais Naftaleno, Acenaftleno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Acefenantileno e Benzo[a]pireno contidos na cachaça acondicionada em PET, sob diferentes condições ambientes, sendo elas ACL, ACS, ACG e ACE, além do Vidro.....	88
Figura 12 - Agrupamento hierárquico dos HPA's.....	89
Figura 13 - Curva TGA do PET.....	90
Figura 14 - Curva DTA do PET.....	91
Figura 15 - Curva DSC para PET de garrafa de corote submetidas a diferentes condições de exposição à luz e temperatura.....	93
Figura 16 - Espectro de ATR-FTIR do PET submetido às diferentes condições de armazenamento.....	98

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais estados brasileiros exportadores de cachaça em valor e em volume no ano de 2021.....	21
Quadro 2 - Padrões de Identidade e Qualidade de aguardente de cana-de-açúcar e cachaça.....	31
Quadro 3 - Propriedades físico-químicas dos HPA's em alimentos.....	46
Quadro 4 - Códigos de identificação de resina e respectiva utilização, contaminantes e segurança.....	51
Quadro 5 - Propriedades do PET.....	55
Quadro 6 - Limite permitido de contaminantes e migração específica de contaminantes para os principais polímeros produzidos mundialmente.....	64
Quadro 7 - Contaminantes modelos pela FDA monitorados para o PET.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos dos congêneres.....	74
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos de contaminantes.....	74
Tabela 3 - Resultados da análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	82
Tabela 4 - Parâmetros de transição de fase obtidos a partir dos termogramas de DSC para as diferentes amostras de PET analisadas.....	93

## LISTA DE SIGLAS

$\mu\text{g}$	Micrograma
$\mu\text{L}$	Microlitro
L	Litro
ng	Nanograma
kg	Kilograma
g	Gramas
mg	Miligramas
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{Brix}$	Teor de Sólidos Solúveis
pH	Potencial Hidrogeniônico
Tf	Temperatura de Fusão
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
$\text{CO}_2$	Gás Carbônico
COOH	Grupo Carboxílico
S	Enxofre
H	Hidrogênio
$\text{N}_2$	Nitrogênio
$\text{NO}_2$	Dióxido de Nitrogênio
$\text{O}_3$	Ozônio
$\text{SO}_3$	Trióxido de Enxofre
CO	Monóxido de Carbono
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{CH}_3\text{CHO}$	Acetaldeído
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Sacarose
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Álcool Etílico
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Carbonato de Cobre (II)
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{C}_6\text{H}_6$	Benzeno
$\text{C}_2\text{H}_4$	Etileno
HMF ou 5-HMF	5-hidroximetilfurfural
IN	Instrução Normativa
HPA's	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PET	Poli(Tereftalato) de Etileno
IBRAC	Instituto Brasileiro de Cachaça
PIQ's	Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana-de-açúcar e Cachaça
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
BPF	Boas Práticas de Fabricação
IARC	Agência Internacional para Pesquisa Sobre o Câncer
SCF	Comitê Científico de Alimentos
UE	União Europeia
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos
FAO/OMS	Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares
USEPA	Environmental Protection Agency - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
BaP	Benzo[a]pireno
RNA	Ribonucleic acid - Ácido ribonucleico
DNA	Deoxyribonucleic Acid – Ácido Desoxirribonucleico
HPLC ou CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DAD	Arranjo de Diodos
FLD	Fluorescência
HPLC-FLD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos
HPLC-DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Fluorescência
GC	Cromatografia Gasosa
MS	Espectrometria de Massas
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massas
SPME	Microextração em Fase Sólida
FID	Ionização em Chama
GC-FID	Cromatografia Gasosa acoplada com Detector de Ionização em Chama
SPE	Extração em Fase Sólida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
PET-PCR	Poli(Tereftalato) de Etileno Pós-Consumo Reciclado
FDA	Agência norte-americana <i>Food and Drug Administration</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
HDPE ou PEAD	Polietileno de Alta Densidade

LDPE ou PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PVC	Cloreto de Polivinílico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PC	Policarbonato
DHET	Dihidroxietileno Tereftalato
DMT	Tereftalato de Dimetila
TPA	Ácido Tereftálico
MEG	Monoetilenoglicol
IPA	Ácido Isoftálico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
ATR-FTIR	Espectroscopia de Absorção Molecular no Infravermelho
UV	Radiação Ultravioleta
PCA	Análise de Componentes Principais
HCA	Análise de Componentes Hierárquicos

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Breve Histórico da Cachaça no Brasil e seu Cenário Econômico.....	19
2.2	Aguardente de Cana-de-açúcar e Cachaça.....	21
2.3	Cadeia Produtiva.....	22
2.3.1	Cana-de-Açúcar.....	24
2.3.2	Moagem.....	25
2.3.3	Fermentação.....	26
2.3.4	Destilação.....	27
2.3.5	Armazenamento e Envelhecimento.....	28
2.3.6	Engarrafamento.....	29
2.4	Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça (PIQ'S).....	30
2.5	Compostos Secundários.....	32
2.5.1	Compostos Secundários Desejáveis.....	32
2.5.2	Contaminantes.....	36
2.6	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's).....	40
2.6.1	Análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	48
2.7	Embalagens.....	49
2.7.1	Embalagens Poliméricas e suas Interações com os Alimentos.....	52
2.7.2	Poli(Tereftalato) de Etileno (PET).....	54
2.7.3	Efeito da Temperatura e da Radiação Ultravioleta sobre a Estrutura do Poli(Tereftalato) de Etileno.....	57
2.7.4	Contaminantes em Plástico.....	64
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	66
3.1	Obtenção de Amostra.....	66
3.2	Preparação e Armazenamento.....	67
3.3	Análises.....	67
3.3.1	Análises Físico-Químicas.....	67
3.3.1.1	Determinação do Grau Alcoólico.....	68
3.3.1.2	Determinação de Acidez Volátil.....	68
3.3.1.3	Determinação de Aldeídos.....	68
3.3.1.4	Determinação de Ésteres.....	68
3.3.1.5	Determinação de Cobre.....	68
3.3.1.6	Determinação de Furfural.....	69
3.3.2	Análises Cromatográficas.....	69



3.3.2.1	Determinação de Álcool Metílico e Alcoois Superiores.....	69
3.3.2.2	Determinação de Carbamato de Etila (CE).....	69
3.3.2.3	Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's).....	70
3.4	Análise Estatística.....	70
3.4.1	Análise de Variância.....	70
3.4.2	Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) .....	71
3.5	Análise do Polímero.....	71
3.5.1	Amostra.....	71
3.5.2	Análises.....	71
3.5.2.1	Análise de Termogravimetria (TGA).....	71
3.5.2.2	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	72
3.5.2.3	Análise no Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR).....	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1	Análises Físico-Químicas.....	72
4.2	Identificação e Quantificação de HPA's.....	80
4.3	Análises Estatísticas.....	88
4.3.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	88
4.3.2	Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA).....	89
4.4	Caracterizações Térmicas do Polímero.....	89
5	CONCLUSÕES.....	99
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100
	REFERÊNCIAS.....	101

## 1 INTRODUÇÃO

A cachaça, bebida genuinamente brasileira, é considerada um dos símbolos do país e fabricada em quase todo o território nacional. Sua fabricação iniciou-se em meados do século XVI, em engenhos de cana nos estados de São Paulo e Pernambuco.

Há dois processos de produção da bebida: aquele que é realizado em alambiques de cobre, conhecido como cachaça de alambique, e outro que é realizado em colunas de inox, conhecido como cachaça de coluna. A cachaça é obtida pela fermentação alcoólica do caldo da cana-de-açúcar, no qual ocorre o desdobramento dos açúcares do mosto, formando dois compostos majoritários: álcool etílico e o gás carbônico. Além deles, há a formação de compostos secundários que, em uma proporção harmônica e equilibrada, apresentam atributos sensoriais especiais, contribuindo para o *flavour* da bebida e fazendo com que ela apresente grande importância cultural e econômica.

Com destaque no mercado financeiro, a cachaça é a segunda bebida mais consumida no mercado brasileiro e a terceira bebida destilada mais consumida no mundo. Segundo os dados do Anuário de Cachaça e Aguardentes de 2021, o total de produtores de aguardente e cachaça registrados em 2020 foi de 1.131. Estima-se que o Brasil possui capacidade de produção de 1,2 bilhão de litros por ano; porém, produz apenas 800 milhões de litros, tendo a maior representatividade na Região Sudeste, com aproximadamente 22,6% dos municípios com produção de cachaça. Em relação ao mercado externo, no ano de 2021, 7,22 milhões de litros foram exportados (BRASIL, 2021; IBRAC, 2022).

A Legislação Brasileira, por meio da IN nº 13, de 29/06/2005 e a IN nº 28, de 11/08/2014, estabeleceu limites dos compostos oriundos da produção de aguardente de cana e cachaça, a fim de garantir a qualidade do destilado (BRASIL, 2005, 2014). Eles são derivados da matéria-prima e/ou formados durante a cadeia produtiva nas etapas de fermentação, destilação, armazenamento ou envelhecimento. Alguns componentes secundários são desejáveis na bebida, contribuindo com o aroma e o sabor do destilado. Os grupos responsáveis pela percepção sensorial são os ésteres, álcoois e ácidos, que, agindo sinergicamente, vão proporcionar um aroma diferenciado para a bebida. Além dos compostos desejáveis, há a presença de contaminantes, substâncias tóxicas, como carbamato de etila, álcoois metílico, butílico e *sec*-butílico, acroleína, glicerol, diacetil, cobre, chumbo, arsênio e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's).

Os HPA's são compostos orgânicos hidrofóbicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Derivados da combustão incompleta e pirólise da matéria orgânica, são importantes contaminantes ambientais, podendo ocorrer via poluição ambiental por fontes antropogênicas, além de serem potencialmente prejudiciais à saúde humana. A principal forma de contaminação em humanos é via ingestão de alimentos e bebidas, por meio de ausência de boas práticas de produção alimentícia.

Na produção de cachaça, a contaminação pode advir do emprego de lubrificantes e graxas utilizadas nos equipamentos, adição de açúcar durante a maturação em tonéis de madeira tratada termicamente e a utilização de embalagens inadequadas para o armazenamento da bebida. Devido à leveza e resistência, as embalagens de poli(tereftalato) de etileno (PET) são muito utilizadas para armazenamento de cachaça. No entanto, um estudo do perfil dos contaminantes da classe dos HPA's é importante para o cenário econômico, como o interesse na qualidade para exportação e saúde dos consumidores.

Visando a uma bebida de qualidade, no presente trabalho objetivou-se avaliar o efeito de diferentes condições de armazenamento de cachaça acondicionadas em embalagens PET sobre o teor de HPA's na bebida, após um período de doze meses; identificar e quantificar os HPA's em cachaça armazenadas em PET sob as diferentes condições de armazenamento; avaliar o efeito da interação da embalagem sob as condições de armazenamento das amostras analisadas sobre a estrutura química das embalagens de PET e analisar o teor de HPA's nas amostras de cachaça analisadas com a alteração da estrutura do PET submetido a diferentes ambientes de armazenamento.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Breve Histórico da Cachaça no Brasil e seu Cenário Econômico**

Difundindo com a história do Brasil, a história da cachaça tem como protagonista a cana-de-açúcar, os escravos e os imigrantes colonizadores portugueses. Entre as versões sobre a história da cachaça, acredita-se que o surgimento da cachaça deva-se aos escravos que trabalhavam nos engenhos. Ao perceberem que sempre havia restos da fabricação de açúcares deixados nos tachos dos engenhos e, após determinado tempo, esse resto passava por um processo de fermentação e vaporização, resultando na produção de um líquido de gosto agradável. Ao ingerir esse líquido, os escravos ficavam alegres, fazendo esquecer dos maus-

tratos sofridos pelos senhores de engenho, além de provocar animação, resultando em produtividade (CARDOSO, 2020).

Em ascensão e com uma função importante no período pré-independência, a cachaça conquistou diferentes consumidores de vários níveis sociais, em que durante o movimento da Conjuração Mineira, os envolvidos tomavam a cachaça como símbolo de protesto às ordens de proibição do comércio de aguardentes vindas de Lisboa-Portugal e como símbolo da democracia. Produtores revoltosos tomaram o poder do Rio de Janeiro até a liberação do comércio, e essa tomada de poder ficou conhecida como a “Revolta da Cachaça” (SILVA, 2020). Contudo, a cachaça é considerada a primeira bebida destilada das Américas (IBRAC, 2022).

Com destaque no mercado nacional e internacional, a cachaça é a primeira bebida entre os destilados no país e a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil. Também se apresenta como a terceira bebida destilada mais consumida no mundo, junto com a bebida coreana Soju (destilado de arroz), ocupando o primeiro lugar, e a Vodka, em segundo (IBRAC, 2022).

As exportações no ano de 2021 foram de 7,22 milhões de litros de cachaça e foram exportadas para 67 países por mais de 50 empresas. Os principais países de exportação em valor foram: Estados Unidos, Alemanha, Paraguai, Portugal, França, Itália, Holanda, Espanha, Chile, Reino Unido e outros países, totalizando US\$ 13.178.061,00 e, em volume, foram: Paraguai, Alemanha, Estados Unidos, Portugal, França, Itália, Argentina, Holanda, Chile, Espanha e outros países. No entanto, em comparação ao ano de 2020, houve um crescimento de 38,39% em valor e de 29,52% em volume.

No que se refere à produção, o Brasil apresenta elevada capacidade de produção de cachaça para 1,2 bilhão de litros por ano; porém, estima-se uma produção de 800 milhões anuais de litros da bebida. Segundo o IBRAC, a cachaça é a primeira Indicação Geográfica do Brasil, instituída pelo decreto nº 4.062/2001. Esse decreto é o principal instrumento legal para a defesa e proteção da cachaça em âmbito internacional, sendo a Colômbia o primeiro país a reconhecer a cachaça como um produto distinto brasileiro em 2012, seguido dos Estados Unidos em 2013, México em 2016 e Chile em 2018 (IBRAC, 2022).

Sabe-se que a produção de cachaça tem uma representação significativa no mercado financeiro do país. Os principais estados consumidores de cachaça são: São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Ceará, Bahia e Minas Gerais, e os principais produtores são: São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba. No ano de 2021, os seis estados brasileiros com maior porcentagem de participação na movimentação de exportação, em termo de valor, foram:

São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Paraná, Minas Gerais e Rio Grande do Sul e, em termo de volume, foram: São Paulo, Pernambuco, Paraná, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Ceará, como mostra o Quadro 1 (IBRAC, 2022).

Quadro 1 - Principais estados brasileiros exportadores de cachaça em valor e em volume no ano de 2021.

<b>Principais Estados Exportadores de Cachaça</b>	<b>Valor (US\$)</b>	<b>Volume (litros)</b>
São Paulo	46,23%	43,67%
Pernambuco	13,98%	27,06%
Paraná	9,91%	16,04%
Rio de Janeiro	9,41%	5,25%
Minas Gerais	8,23%	3,45%
Rio Grande do Sul	6,71%	-
Ceará	-	2,01%
<b>Total</b>	<b>13.178.061,00</b>	<b>7.221.219,00</b>

Fonte: IBRAC (2022).

## 2.2 Aguardente de Cana-de-açúcar e Cachaça

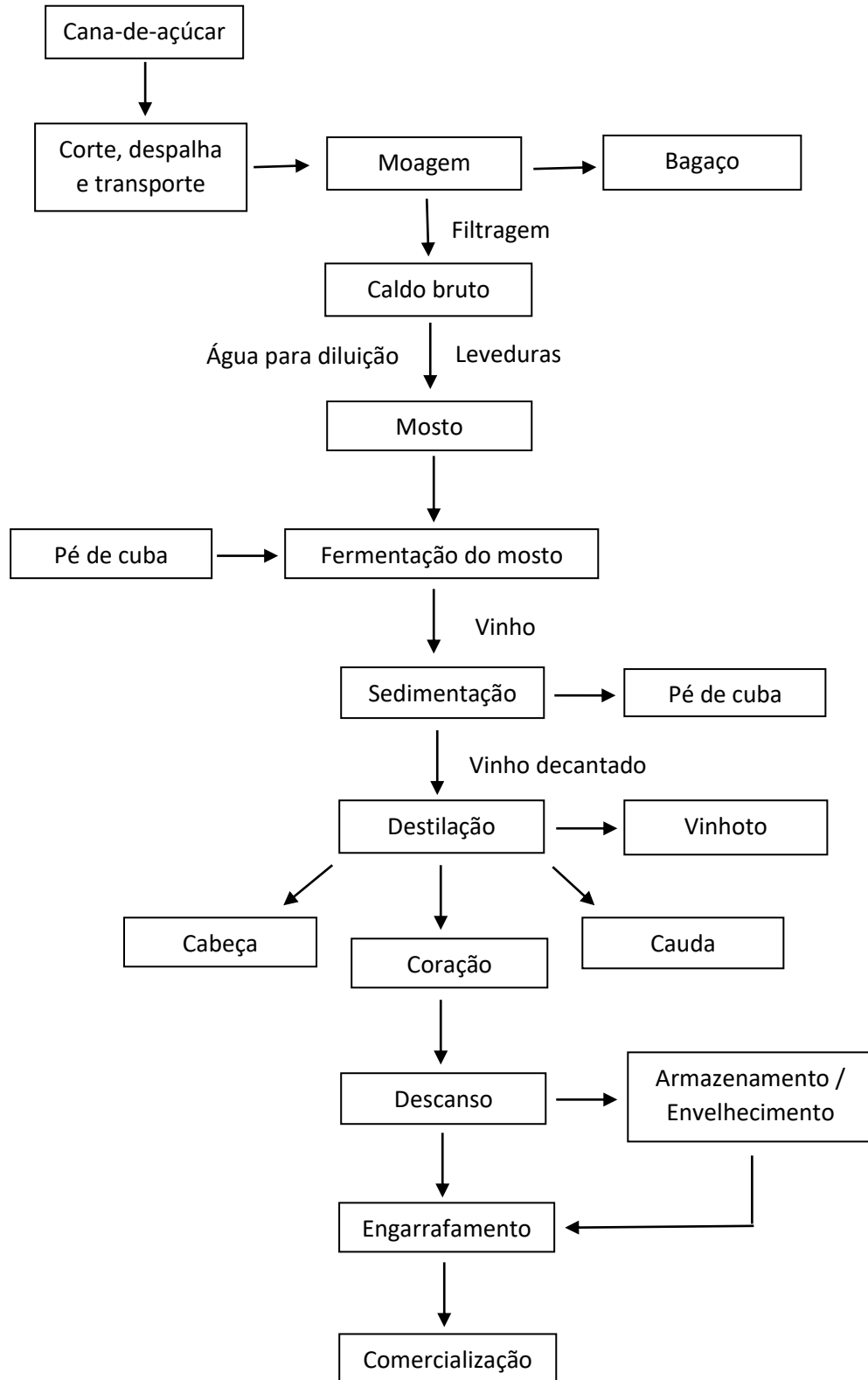
Os aspectos que diferenciam aguardente de cana-de-açúcar e cachaça são estipulados segundo a Legislação Brasileira, por meio da IN n° 13, de 29/06/2005, que aprova o regulamento técnico para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ's) para aguardente de cana e para cachaça.

Segundo a legislação, a aguardente é uma bebida com graduação alcoólica de 38% a 54% em volume a 20 °C, proveniente do equilíbrio azeotrópico entre o álcool e a água do destilado simples de cana-de-açúcar ou do mosto fermentado. Cachaça é uma denominação da aguardente de cana-de-açúcar, proveniente da fermentação do caldo de cana, seguida da destilação do mosto fermentado com graduação alcoólica de 38% a 48% em volume a 20 °C, apresentando características sensoriais peculiares. Pode-se adicionar até 6 g L<sup>-1</sup> de açúcares em ambas as bebidas alcoólicas, aguardente e cachaça; porém, quando a adição de açúcar for superior a 6 g L<sup>-1</sup> e inferior a 30 g L<sup>-1</sup>, a denominação passa a ser de cachaça adoçada ou aguardente de cana adoçada (BRASIL, 2005).

### **2.3 Cadeia Produtiva**

A produção de cachaça pode ser realizada em alambique de cobre, denominada de cachaça de alambique e em colunas de aço inoxidável, nas quais a bebida recebe o nome de cachaça de coluna (CARDOSO, 2020). A cadeia produtiva da cachaça de alambique é constituída das seguintes etapas: colheita de cana, preparação do mosto, destilação, envelhecimento e engarrafamento, como demonstrado no Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma da cadeia produtiva da cachaça de alambique.



Fonte: CARDOSO (2020).

### 2.3.1 Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar se adapta em climas tropicais e subtropicais e pertence à família Poaceae, do gênero *Saccharum* e espécie *Saccharum officinarum*, *Saccharum barberi*, *Saccharum robustum*, *Saccharum spontaneum*, *Saccharum sinensis* e *Saccharum edule*. A produção de cana-de-açúcar é uma das principais agropecuárias do Brasil, devido à sua grande área agrícola produtiva, sendo responsável por 38,3% da produção, seguido da Índia, China, Tailândia e Paquistão (PIMENTEL, ANDRADE, 2020).

O cultivo da cana-de-açúcar no nosso país é de grande importância devido aos produtos obtidos, como: açúcar, rapadura, etanol e bebidas, como garapa, e na produção de destilados, como rum e cachaça. A cana-de-açúcar é composta por colmo, palmito, folhas verdes e folhas secas, sendo o colmo a parte da cana utilizada para a produção da cachaça. Sobre o uso dos componentes da cana-de-açúcar, o caldo e o bagaço são utilizados na cadeia produtiva da cachaça, já o palhiço é considerado resíduo. Ele deve ser separado dos colmos, pois sua presença altera o nível de sacarose, diminuindo a qualidade do açúcar, além de aumentar a sua perda e o custo do processo (MAGALHÃES, CASTRO, 2018).

Para a obtenção de produto com menor custo, o aproveitamento adequado dos resíduos gerados na indústria da fabricação da aguardente torna-se interessante. A ponta da cana pode ser usada como alimento para bovinos, substituindo parcial ou totalmente a cana-de-açúcar em dietas de terminação de bovinos. Há o aproveitamento do bagaço de cana para geração de energia, obtenção de etanol de segunda geração, para alimentação animal, obtenção de carvão ativado e de biocarvão (EVANGELISTA *et al.*, 2020).

Magalhães, Castro (2018) citam que, na fabricação de uma cachaça de qualidade, alguns fatores são relevantes, como o plantio e a colheita de cana-de-açúcar. A busca por variedades de cana, como boa adaptabilidade do produto agrícola ao solo, período da safra do produto agrícola, clima da região e procedimentos da colheita, são fatores que devem ser cuidadosamente observados. MASSON *et al.* (2007) descrevem que a cana deve ser colhida fresca e a prática de queimada não deve ser utilizada. O impacto da queima dos canaviais gera perdas de sacarose por exsudação, ocorrendo a inversão mais rápida da sacarose em glicose e frutose, produzindo compostos indesejáveis, como o furfural, comprometendo a qualidade da cachaça. No entanto, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) proíbe a prática de queimada do canavial por questões agronômicas e energéticas, além da legislação. Assim, aumentou-se o uso do sistema de colheita mecanizada para a colheita da cana crua; porém, a cana-de-açúcar deve ser processada em um período máximo de 24 horas, para



minimizar a degradação da cana e contaminações bacteriológicas (MAGALHÃES, CASTRO, 2018).

Em razão das características desejáveis nas culturas dos canaviais, as variedades de cana-de-açúcar devem apresentar alto rendimento de colmos, alto teor de sacarose, teor médio/baixo de fibra, fácil despalha, resistências às principais pragas, boa brotação e boa adaptação a diferentes condições edafoclimáticas. Em escala de adaptações climáticas, na fase de brotação e crescimento vegetativo, a cultura necessita de temperatura e umidade. E, na fase de acúmulo de sacarose, fazem-se necessárias baixas temperaturas e um período de seca para a maturação. A colheita da cana deve ser adequada e a matéria-prima deve estar no estágio de maturação ótimo, ou seja, com teor de açúcar apresentando uma porcentagem de sólidos solúveis maior ou igual a 18 °Brix (MOTA, MENDONÇA, VEIGA, 2020; PIMENTEL, ANDRADE, 2020).

### **2.3.2 Moagem**

A moagem é uma etapa da operação que divide o colmo da cana-de-açúcar em duas frações: o caldo (rico em açúcares e água) e o bagaço (rico em fibras). Após a etapa de moagem, o caldo de cana passa pelo processo de filtração, no qual é indispensável o uso de peneiras de malhas finas para eliminar bagacilhos e outras impurezas sólidas, porque resíduos de bagaço podem causar contaminações microbianas no mosto, tornando precursores do furfural e álcool metílico. Em seguida, é necessário que o caldo passe por um decantador para a retirada das impurezas no processo de decantação, pois o tratamento de limpeza do caldo é importante porque reduz compostos depreciadores que afetam a qualidade sensorial da bebida. A passagem do caldo para o decantador deve ser controlada, a fim de evitar a proliferação de microrganismos. Antes de iniciar a etapa de fermentação, o caldo passará por ajuste do teor de concentração de sólidos solúveis, medido em °Brix, e do potencial hidrogeniônico (pH). A concentração de açúcares deve estar entre 14 e 16 °Brix para uma fermentação ideal, para que ocorra um rendimento máximo. Acima de 16 °Brix, é necessário realizar a diluição em água potável, com a finalidade de garantir a estabilidade do fermento, e caso contrário, acarretará fermentações lentas, ocasionando perda de qualidade do produto, além do desenvolvimento de compostos secundários indesejáveis (RIBEIRO *et al.*, 2017; MOTA, MENDONÇA, VEIGA, 2020).

Usar boas práticas de fabricação (BPF), como uma higienização adequada e diária, escolha da moenda ideal, realizar assistência e manutenção técnica e isolamento de óleos e



presente nos fermentos selvagens, aumentaram a concentração de compostos contaminantes nos destilados. A fim de proporcionar uma fermentação rápida, estabelecer qualidade, melhorar a padronização e aumentar a produtividade, Mendonça *et al.* (2016) relatam que a levedura selecionada, como a *Saccharomyces cerevisiae* CA-11, é recomendada, pois reduz a contaminação microbiológica, promovendo uma estabilidade no processo. Gonçalves *et al.* (2019) descreveram que leveduras selecionadas de *Saccharomyces cerevisiae* permitem e proporcionam padronização de qualidade da bebida, além de fornecerem uma fermentação sem contaminações, com tempos de duração similares e de maior rendimento.

Mutton *et al.* (2020) relatam que a levedura CA-11 apresenta um maior teor de álcool no mosto ao final do processo, em comparação com a levedura Fleischmann; conseqüentemente, apresenta melhor qualidade na cachaça, cuja composição química está nos padrões estabelecidos pela Legislação Brasileira.

#### **2.3.4 Destilação**

A destilação é usada para purificar, concentrar ou separar componentes de uma mistura. O processo é importante para separar compostos de uma mistura por meio de diferentes graus de volatilidade e influenciar nas características sensoriais da bebida. Por meio do aquecimento do vinho no alambique, ocorre o processo de vaporização do líquido constituído de vapores ricos em álcool etílico, constituindo de 7% a 12%, água correspondendo a 88% a 93% e de outras substâncias voláteis, como os componentes secundários ou congêneres. Cada composto secundário volátil possui diferente ponto de ebulição com velocidade de arraste específica para cada grupo químico (DIAS, MACHADO, 2020).

Dias, Machado (2020) descrevem que a destilação pode ser realizada por equipamentos em sistemas contínuos (destilação sistemática por meio de colunas de destilação) ou descontínuos (destilação simples por meio de alambiques). No sistema descontínuo, a destilação simples é realizada em alambiques de cobre. Durante a destilação do mosto fermentado nos alambiques, é importante a separação das frações em “cabeça”, “coração” e “cauda”, partindo do princípio de temperatura de ebulição e afinidade dos compostos voláteis secundários com a água, o álcool ou com ambos. Bortoletto, Silvello e Alcarde (2018) citam que a fração cabeça contém altos teores de componentes secundários, como aldeídos e ésteres, e componentes indesejáveis, como o álcool metílico. A fração “coração” corresponde ao destilado desejado - a cachaça. A fração “cauda” possui compostos como o ácido acético e o furfural.

O resíduo da destilação, rico em água, é conhecido como vinhoto ou vinhaça. Pode ser reutilizado para a fertilização do solo ou para alimentação animal, pois contém altas concentrações de matérias orgânicas, potássio, ferro e outros macronutrientes e micronutrientes (RODRIGUES *et al.*, 2019).

### **2.3.5 Armazenamento e Envelhecimento**

O armazenamento da cachaça deve ser feito em tanques de material de aço inoxidável devido à característica de neutralidade com o álcool, pois o material do vasilhame não deve alterar a integridade do produto, devendo garantir a segurança alimentar e evitar contaminantes metálicos (BORTOLETTO, SILVELLO, ALCARDE, 2018; MENDONÇA, MOTA, BOTELHO, 2020).

Segundo Brasil (2005), a cachaça envelhecida deve conter pelo menos 50% de cachaça envelhecida, por um período superior a 1 ano, em recipientes apropriados, não devendo ultrapassar o volume de 700 litros de capacidade devido à relação área de superfície de contato e de trocas entre bebida e madeira do barril. A “cachaça premium” deve conter 100% de cachaça envelhecida, por um período igual ou superior a 1 ano. Já a classe “cachaça extra premium” deve conter 100% de cachaça envelhecida, por um período igual ou superior a 3 anos. A madeira atua como membrana semipermeável, possibilitando a passagem de vapores de álcool e de água do interior para o lado externo do barril. Essa transferência depende das madeiras, umidade e da temperatura da sala de envelhecimento (CARDOSO, 2020; MENDONÇA, MOTA, BOTELHO, 2020).

O envelhecimento da bebida em tonéis de madeira agrega valor ao produto, proporcionando qualidade sensorial. É responsável por tornar as características organolépticas mais agradáveis. Alguns parâmetros, como a espécie de madeira utilizada para o armazenamento, o tempo de duração da bebida dentro dos barris, tamanho e pré-tratamento dos barris e as condições ambientais influenciam nas interações entre a bebida e a madeira, afetando o perfil sensorial. O desenvolvimento de uma cor diferenciada é referente às mudanças físicas e químicas resultantes dos compostos fenólicos extraídos das madeiras. Esses compostos podem ser formados de acordo com o local, variações climáticas e das práticas silviculturais que influem em conjunto no metabolismo secundário, formando diferentes compostos (GOBBO-NETO, LOPES, 2007; SANTIAGO *et al.*, 2016).

A extração dos constituintes e a oxidação dos compostos presentes no destilado ocorre no limite de saturação da fibra da madeira, dado pelo sistema físico-químico presente nesse

processo. No envelhecimento, o tratamento térmico é utilizado para modificar as estruturas moleculares da madeira, possibilitando novas substâncias aromáticas, conferindo um sabor diferenciado às cachaças envelhecidas. O nível da degradação térmica influencia nas propriedades físico-químicas da madeira, aumentando a porosidade e a superfície de contato. O contato com o oxigênio atmosférico que entra pelos poros da madeira favorece reações de oxidação dos componentes presentes da cachaça. Além da reação de oxidação, têm-se as reações de polimerização, esterificação, acetalização e hidrólise, que levam à transformação do destilado. A tostagem de tonéis de madeira gera novos compostos aromáticos a partir da degradação da hemicelulose por elevadas temperaturas, como o surgimento dos HPA's. O tratamento térmico severo provoca pirólise aeróbica e anaeróbica, degradando a lignina. Os processos pirogênicos podem gerar HPA's, que é uma das fontes de contaminação de cachaça (SANTIAGO *et al.*, 2016; SILVELLO *et al.*, 2021).

Castro *et al.* (2021) descrevem que compostos fenólicos de baixa massa molar extraídos da madeira influenciam na composição química e no perfil sensorial dos destilados maturados. Sobre o envelhecimento por um a dois anos da cachaça, dados mostram que os teores de compostos fenólicos encontrados foram semelhantes aos apresentados nos destilados de bagaço de uva, por um período de envelhecimento de cinco a seis anos.

Bortoletto, Silvello e Alcarde (2021) pesquisaram o perfil aromático em destilados de cana-de-açúcar envelhecidos em tonéis de madeiras tropicais, como cerejeira, castanheira e cabreúva. Observaram que essas madeiras apresentaram diferentes perfis de compostos ativos, sendo o acetato de etila e álcool isoamílico os mais predominantes. O perfil mais complexo foi da cachaça envelhecida em tonéis de cerejeira, apresentando ácidos orgânicos e compostos fenólicos. Já o barril de Cabreúva transferiu para o destilado terpenos aromáticos.

### **2.3.6 Engarrafamento**

No envase, o vasilhame deve ser armazenado em condições higiênico-sanitárias e o material deve conferir proteção contra contaminação. O engarrafamento deve ser processado em área específica sob condições que excluam contaminações. Podem-se utilizar garrafas novas ou garrafas retornáveis, com sua devida higienização (MENDONÇA, MOTA, BOTELHO, 2020).

O Regulamento Técnico da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) N° 20, de 26/03/2008, permite o uso de embalagens PET em contato direto com os alimentos. Entretanto, recipientes de plástico não são

aconselháveis para engarrafamento, porque componentes da bebida podem interagir com o material polimérico (ANVISA, 2008; SANTIAGO *et al.*, 2016).

#### **2.4 Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça (PIQ'S)**

A qualidade de um produto o torna reconhecido e, ao considerar a crescente demanda de produção de cachaça com mercados competitivos e exigentes, faz-se necessário estabelecer regulamentações, a fim de assegurar o controle de qualidade deste destilado, bem como os requisitos de padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização.

A IN n° 13, de 29/06/2005 e a IN n° 28, de 11/08/2014 estabelecem os Padrões de Qualidade e Identidade (PIQ's) aprovados no Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça (BRASIL, 2005; BRASIL, 2014). Os PIQ's são definidos como descrito no Quadro 2.

Quadro 2 – Padrões de Identidade e Qualidade de Aguardente de Cana-de-açúcar e Cachaça.

Componente	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Graduação alcoólica (aguardente de cana)	% (v/v) de álcool etílico a 20 °C	38,0	54,0
Graduação alcoólica (cachaça)	% (v/v) de álcool etílico a 20 °C	38,0	48,0
Acidez volátil (expresso em ácido acético)	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	150,0
Aldeídos (expresso em aldeído acético)	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	30,0
Ésteres (expresso em acetato de etila)	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	200,0
Furfural e Hidroximetilfurfural	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	5,0
Álcoois superiores (soma de álcool isobutílico, propílico e isoamílico)	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	360,0
Álcool Metílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	20,0
Álcool <i>sec</i> -butílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	10,0
Álcool butílico	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	3,0
Congêneres (Soma de acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural e alcoóis superiores)	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	200,0	650,0
Acroleína	mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	5,0
Cobre	mg.L <sup>-1</sup>	-	5,0
Chumbo	µg.L <sup>-1</sup>	-	200,0
Arsênio	µg.L <sup>-1</sup>	-	100,0
Carbamato de etila	µg.L <sup>-1</sup>	-	210,0
Sacarose (açúcar refinado, invertido ou glicose)	g.L <sup>-1</sup>	6,0	30,0

Fonte: BRASIL (2005, 2014).

## 2.5 Compostos Secundários

Os componentes secundários constituem compostos em baixas concentrações; porém, de grande impacto sensorial no destilado. Todas as etapas de produção da cachaça vão influenciar na composição volátil do produto sendo derivados da matéria-prima ou das etapas de produção formados durante a fermentação, destilação, armazenamento e envelhecimento. O etanol e a água não influenciam no sabor e no aroma do destilado, apesar de serem componentes principais. Já os compostos secundários são responsáveis pela percepção sensorial da bebida, sendo os ácidos, ésteres e álcoois os grupos que mais contribuem. A formação desses componentes secundários é, principalmente, produzida durante o processo de fermentação. Seguindo desses compostos, têm-se os aldeídos, cetonas, acetais, compostos sulfurados e fenólicos. Na etapa de destilação e envelhecimento, há formação de novas substâncias, contribuindo para a complexidade do *flavour* das bebidas. Os tonéis de madeira contribuem com compostos voláteis ou semivoláteis e compostos fenólicos. A fim de não comprometer a qualidade do destilado, esses compostos apresentam limites. Do ponto de vista do perfil sensorial da bebida, as substâncias podem ser classificadas como compostos secundários desejáveis (congêneres) e contaminantes (CARDOSO, 2020).

### 2.5.1 Compostos Secundários Desejáveis

Cardoso *et al.* (2022) descrevem sobre compostos que pertencem principalmente às classes funcionais de ácidos, ésteres, aldeídos e álcoois e são responsáveis pelo *flavour* da bebida. Os constituintes voláteis da cachaça, como os ésteres e álcoois superiores, são responsáveis pelo aroma e sabor do destilado. As proporções desses componentes presentes na cachaça devem ser quantificadas, em pequenas concentrações, para se obter um produto de qualidade. Esses autores relatam que os compostos secundários desejáveis são os ácidos, aldeídos, álcoois superiores e ésteres oriundos das reações metabólicas envolvidas no processo de fermentação alcoólica, além de outros derivados de compostos carbonílicos, como os acetais.

Os ácidos voláteis conferem corpo e agregam aroma ao destilado, pois são fixadores de compostos aromáticos. Dentre os ácidos carboxílicos, tem-se o ácido acético, expresso em acidez volátil, sendo o principal ácido formado durante a fermentação alcoólica, podendo compor até 70% do total dos ácidos presentes em bebidas destiladas. Ele é formado pela oxidação do acetaldeído via aeração ou contaminação bacteriana. Níveis elevados de ácidos no destilado são indesejáveis porque causam rejeição pelo consumidor, em razão do cheiro e sabor



desagradáveis. Quantidades elevadas de ácidos estão relacionados com estocagem da matéria-prima, contaminações no mosto por bactérias acéticas causado por aeração do mosto, pois a aeração aumenta a quantidade de oxigênio, favorecendo a transformação do açúcar em ácido acético em vez de etanol e a falta de higienização. Além do ácido acético, tem-se o ácido láctico, que também é um subproduto da fermentação alcoólica, sendo um componente quantitativo da fração ácida da cachaça. Além desses, podem estar presentes em menores quantidades os ácidos butírico, propiônico, fórmico, cítrico, pirúvico e succínico (CARDOSO, 2020; CARDOSO *et al.*, 2022).

A presença de pequenas quantidades de ácidos na cachaça é benéfico na composição química a fim de proporcionar qualidade na bebida. Os ácidos reagem com os álcoois, formando os ésteres, compostos importantes por favorecer aromas característicos com a finalidade de contribuir para o *flavour* da cachaça (LIMA *et al.*, 2022).

Os ésteres são substâncias de sabor e aroma agradáveis constituídos por compostos orgânicos, correspondendo à maioria dos compostos aromáticos em bebidas alcoólicas e possuindo aroma peculiar e específico. O aroma dos ésteres é mais acentuado quando o álcool que os compõem possui baixa massa molar. Seu teor aumenta na etapa de envelhecimento em barris de madeira (MAIA *et al.*, 2020; VILELA *et al.*, 2021).

Bioquimicamente, os ésteres são formados no meio intracelular por metabolismo secundário de cepas de leveduras via reações de esterificação que ocorrem durante o armazenamento ou envelhecimento ou, ainda, durante o processo de fermentação enzimática envolvendo a síntese ou degradação de ácidos graxos e reações de esterificação entre álcoois e ácidos (OLIVEIRA *et al.*, 2020; TÁBUA *et al.*, 2020).

Os ésteres mais comuns são acetato de etila (apresentando um sabor artificial de rum), acetato de pentila (apresentando aroma de banana), acetato de octila (apresentando um sabor de laranja), butirato de etila (apresentando um aroma de abacaxi) e butirato de pentila (abricó). A proporção desses compostos é influenciada pelo fermento (tipo e quantidade), temperatura, aeração e agitação na etapa de fermentação, e qualidade do mosto (CARDOSO, 2020).

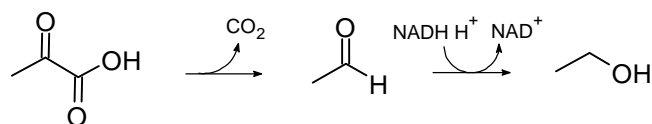
Existem dois parâmetros principais que afetam a formação de ésteres, sendo eles: a atividade enzimática, que é a atividade das enzimas envolvidas em sua síntese e degradação; e a disponibilidade de substrato via concentração dos substratos acil-CoA e os respectivos álcoois. As principais enzimas identificadas na formação de ésteres de acetato no tipo de fermento em *Saccharomyces cerevisiae* são álcool acetiltransferases I e II. A formação dos ésteres etílicos é catalisada pelas enzimas bifuncionais acil-CoA etanol O-aciltransferases (AEATases) EHT1 e EHT2, resultando em um aumento de hexanoato de etila, octanoato de

etila e decanoato de etila. Alguns fatores externos também estão envolvidos na formação do éster, como, por exemplo, a composição do meio de cultura, pH, temperatura, adição de ácidos, níveis de nitrogênio e oxigênio (DACK *et al.*, 2017 e INIGUEZ-MUNOZ *et al.*, 2019).

O acetato de etila, caracterizado pelo éster dominante, é proveniente das reações do etanol com ácido acético. Apresenta um aroma desagradável em meio ácido em concentrações elevadas, provocando náuseas e conferindo um sabor indesejável e enjoativo. Já em baixas concentrações, proporciona um aroma frutado à bebida (CARDOSO, 2020).

Os aldeídos são formados durante o processo de fermentação e, ainda, podem ser formados por meio de reações de oxidação de aminoácidos ou álcoois. O principal aldeído é o acetaldeído, podendo representar até 90% do total dessa classe. É um composto altamente reativo e tem influência significativa na maturação da bebida porque, à medida que transcorre o tempo para o descanso da cachaça, sua concentração diminui porque é reduzido a etanol. A principal via metabólica desse composto é por fermentação, processo anaeróbico em que os açúcares são convertidos em piruvato por meio das leveduras via glicolítica. Posteriormente, ocorre uma descarboxilação do ácido pirúvico através da enzima piruvato descarboxilase para formar acetaldeído e CO<sub>2</sub> e, então, reduzidos a etanol pelas enzimas desidrogenases (KAKKINAKIS *et al.*, 2020; CARDOSO *et al.*, 2022; LIMA *et al.*, 2022). A Figura 3 representa a via metabólica da formação do acetaldeído.

Figura 3 – Via metabólica do acetaldeído.



Fonte: HIRST, RICHTER (2016), com adaptações.

A maioria dos aldeídos formados na produção de cachaça são indesejáveis, podendo prejudicar o aroma da bebida devido ao seu odor intenso e penetrante. Muitos são tóxicos e a ingestão de cachaça com elevada concentração de aldeídos pode causar mal-estar, náuseas, sudorese, batimentos cardíacos acelerados, baixa pressão arterial, dores de cabeça, desconforto nasal, ressaca, lacrimejamento, além de alterações no sistema nervoso central. Sua contaminação na cadeia produtiva de cachaça ocorre quando o mosto sofre aeração excessiva. Há indícios de que a presença desse composto na cachaça é devida à não separação da fração da cabeça, no processo de destilação, por ação de leveduras durante o processo de fermentação,

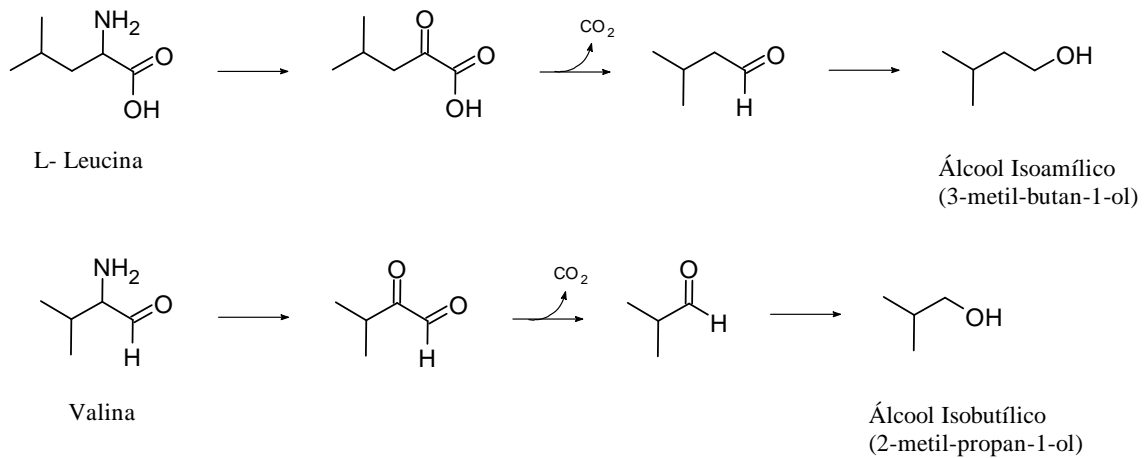
por meio da oxidação de álcoois superiores, ou ainda, por reações de formação dos álcoois através da descarboxilação de oxoácidos (CARDOSO, 2020).

A concentração de outros aldeídos, como metanal, butanal, 3-metilpropanal, pentanal, hexanal, furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF ou 5-HMF) e acroleína, é associada à eficiência do corte da fração cabeça durante a destilação. O furfural e o 5-hidroximetilfurfural são provenientes do aquecimento do vinho fermentado para destilação, em que a matéria orgânica queimada forma aldeídos furânicos. São associados à desidratação de açúcares por meio da queima do palhiço (OLIVEIRA *et al.*, 2020; CARDOSO *et al.*, 2022; LIMA *et al.*, 2022).

Masson *et al.* (2007), pesquisando cachaças produzidas com cana queimada e cana crua, citam que os açúcares residuais e os compostos sulfurados podem sofrer transformações químicas catalisadas pela temperatura e pH ácido desidratando os monômeros de hexoses e pentoses, originando os compostos furfural e 5-HMF. Ainda descreveram que, em aquecimento com fogo direto, o composto furfural é o mais comum. O superaquecimento do vinho no alambique promove a pirogenação da matéria orgânica originando o furfural, que é oriundo da ação dos ácidos presentes no mosto fermentado sobre o monômero de pentose. Observaram que cachaças obtidas de cana-de-açúcar queimada apresentaram a elevada concentração de furfural; porém, tal fato não influenciou na concentração dos álcoois superiores, ésteres, acidez, metanol, bem como outros aldeídos.

Como maior grupo de compostos voláteis, têm-se os álcoois superiores: álcoois isoamílico, propílico, isobutílico, amílico, hexílico e 2-feniletanol, sendo o álcool propílico, isoamílico e isobutílico os principais componentes secundários. Os álcoois superiores são produzidos durante o processo oxidativo ou a partir de aminoácidos, formados durante a fermentação, via degradação do açúcar ou a partir do desvio do metabolismo dos aminoácidos pelas leveduras, via Ehrlich, com formação de  $\alpha$ -cetoácido, que é descarboxilado a aldeído e, posteriormente, reduzido a álcoois superiores. A maioria são provenientes da degradação de aminoácidos durante a fermentação, reações mais prováveis para a formação de álcool amílico a partir da D-Leucina, álcool isoamílico a partir da L-Leucina e álcool isobutílico a partir da valina, como mostrado na Figura 4 (CARDOSO, 2020; KAKKINAKIS *et al.*, 2020; LIMA *et al.*, 2022).

Figura 4 – Formação de álcoois superiores a partir de aminoácidos.



Fonte: CARDOSO *et al.* (2022), com adaptações.

Alguns álcoois, como os álcoois de cadeia carbônica com até cinco átomos de carbono, apresentam odores característicos e intrínsecos à bebida, destacando os álcoois amílico e propílico e seus isômeros, sendo os que mais contribuem para a formação do *bouquet* aromático. Porém, o excesso modifica o aroma da bebida, fornecendo característica oleosa, interferindo negativamente em sua qualidade. Os fatores que elevam o teor de álcoois superiores na bebida são o corte incorreto das frações, elevada temperatura no processo fermentativo, pH muito ácido e o uso de cana estocada. Normalmente, o teor de álcoois superiores na bebida deve ser proporcional aos teores de ésteres, porque em quantidades normais, são responsáveis pelo aroma e sabor característico da bebida (SANTOS *et al.*, 2019; CARDOSO, 2020).

### 2.5.2 Contaminantes

A Legislação Brasileira classifica como contaminantes orgânicos os álcoois (metílico, butílico e *sec*-butílico), o carbamato de etila, a acroleína, o glicerol, diacetil e, como inorgânicos, o cobre, arsênio e chumbo (BRASIL, 2005).

Os álcoois butílicos e *sec*-butílicos são formados na fase do processo de fermentação devido à contaminação pela bactéria *Clostridium acetobutylicum*. A formação desses compostos em bebidas alcoólicas está relacionada com a cepa de leveduras, altas temperaturas e pH muito ácido na etapa de fermentação, bem como à presença de compostos nitrogenados e certos aminoácidos. Esses compostos apresentam toxicidade relativamente altas. Para reduzir esses contaminantes, aconselha-se a não utilização de cana armazenada, evitando a degradação de aminoácidos, bem como não deixar a cana-de-açúcar próxima a estábulos. Esses

contaminantes causam dores de cabeça, irritação nasal e nos olhos, quando em contato com humanos (SANTIAGO *et al.*, 2020; CARDOSO, 2020).

O álcool metílico é um componente indesejável no produto final, devido à sua alta toxicidade para os seres humanos. A maior concentração desse contaminante está na fração “cabeça”. É originado pela degradação da pectina, um polissacarídeo presente no bagaço de cana formado pela associação de moléculas de ácido galacturônico. Quando absorvido pelo corpo humano, é oxidado a ácido fórmico e, em seguida, forma-se o dióxido de carbono, causando acidose grave, reduzindo o pH do sangue, comprometendo o sistema respiratório, provocando dores de cabeça, vertigens e vômitos, podendo levar à morte. No entanto, pode-se evitar a contaminação por metanol ao filtrar o mosto, a fim de retirar os bagaços de cana para a etapa fermentativa (ALCARDE, 2017; TÁBUA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2019).

Um composto que impacta as bebidas sensorialmente é o glicerol (1,2,3-propanotriol), podendo ser formado pela transesterificação dos triglicerídeos da madeira ou pelas reações de metabolização entre a glicose do caldo com as leveduras. O 1,2,3-propanotriol, por ser denso, pode contribuir com oleosidade para a bebida. Concentrações elevadas desse composto podem indicar período longo de envelhecimento da bebida. Sua formação é inversamente proporcional ao etanol, por ser de vias de formação que competem pela coenzima NADH (CARDOSO, 2020).

A acroleína (2-propen-1-al) é formada pela desidratação do glicerol em meio ácido a quente ou por atividade metabólica produzindo  $\beta$ -hidroxipropionaldeído, produto gerado à alta temperatura durante a destilação. Esse metabolismo é devido à contaminação bacteriana associada à presença de bactérias termofermentativas, como as bactérias *Bacillus amaracrylus* e *Lactobacillus colinoides*. É considerado um composto carcinogênico e apresenta características mutagênicas. Essa substância é responsável por um aroma penetrante e apimentado nas bebidas, é irritante aos olhos e ao nariz (MASSON *et al.*, 2012; CARDOSO *et al.*, 2022).

As reações de desidratação e a degradação térmica dos açúcares pentoses e hexoses, ou seja, a elevada temperatura associada ao pH ácido do mosto, são responsáveis pela formação do furfural e 5-HMF, respectivamente. Essas reações, catalisadas por ácidos ou bases, são reações de  $\beta$ -eliminação. A contaminação por furfural está relacionada ao manejo inadequado da matéria-prima, bem como à queima da cana-de-açúcar, tornando-se um excelente resíduo sólido de combustão. Os resíduos da queima do palhiço são transferidos para o caldo de cana e, conseqüentemente, para o alambique. Eles podem ser formados em diversas etapas do

processamento de produção da cachaça, como sua presença pode estar relacionada à pequena quantidade de açúcares residual no vinho (MASSON *et al.*, 2007).

O aumento de furfural pode estar relacionado aos açúcares residuais, polissacarídeos do bagaço de cana, fermentação com atividade enzimática enfraquecida e elevada taxa de calor no processo de destilação. Elevadas concentrações de furfural e o 5- hidroximetilfurfural foram encontradas nas frações do "coração" e "cauda" do destilado (RODRIGUES *et al.*, 2020). Segundo Santiago *et al.* (2020), o envenenamento com furfural pode afetar o sistema nervoso central, causar dores de cabeça, náuseas, vômitos, dor abdominal, convulsões, diarreia, paralisia, danos ao fígado e rins, além de provocar dermatite e irritação respiratória e mucosa, bem como garganta seca e hemorragias nasais.

A presença do contaminante carbamato de etila na cachaça pode ocorrer por meio da reação do etanol com grupos cianetos originados da decomposição de glicosídeos cianogênicos presentes na matéria-prima. O íon cianeto, formado pela ação enzimática e clivagem térmica dos glicosídeos cianogênicos, são oxidados para que, assim, ocorra a desproporção da ação de cianeto formando o íon cianato que, ao reagir com o álcool, na presença do íon cobre, produz o carbamato de etila, o qual apresenta toxicidade ao ser humano por ser um carcinógeno (CRAVO *et al.*, 2019).

Segundo Rodrigues *et al.* (2020), elevadas concentrações de carbamato de etila foram detectadas em cachaças destiladas em colunas de aço inoxidável, o que não ocorreu em cachaças destiladas em alambiques de cobre. Os autores inferem esse contaminante para os cortes das frações presentes no alambique de cobre e não nas destilações em colunas. Santiago *et al.* (2017) descrevem que o carbamato de etila é mais solúvel em etanol em relação à solubilidade em água. No entanto, níveis mais elevados desse contaminante são encontrados na fração cabeça, por ter maior concentração de álcool.

Outro composto indesejável em bebidas alcoólicas fermentadas e destiladas é o diacetil (2,3-butanodiona) por apresentar um aroma de manteiga e de produtos lácticos, depreciando a qualidade da bebida, formado em processos fermentativos quando o piruvato não pode ser metabolizado em etanol por leveduras *Saccharomyces*, tanto quanto por bactérias *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Lactococcus* e *Bacillus*. Alguns fatores afetam negativamente a concentração desse componente, como o fornecimento de oxigênio, concentração de substrato, pH e temperatura durante a fermentação (RODRIGUES *et al.*, 2020).

Entre os contaminantes inorgânicos, o cobre é o mais encontrado devido à confecção dos equipamentos feitos desse metal. Durante o processo de destilação, o cobre oxida na superfície do equipamento, formando o carbonato básico de cobre  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ ,

“azinhavre”, encontrado nas paredes internas dos alambiques. Esse contamina o destilado porque é dissolvido pelos vapores alcoólicos ácidos. No entanto, o uso de destiladores de cobre contribui para o melhoramento do aroma da cachaça, eliminando odores desagradáveis, como a presença de compostos sulfurados causados por um processo de destilação em alambiques de aço inoxidável, além de possuir boas atividades térmicas. Em elevadas concentrações não é desejável, pois possui atividades nocivas para o organismo humano. O excesso de cobre causa toxicidade ao organismo, favorecendo doenças, como epilepsia, artrite reumatoide e melanoma. Isso devido à afinidade com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas (CARDOSO, 2020; VILELA *et al.*, 2021).

Para minimizar a contaminação, recomenda-se uma higienização do destilador utilizando uma solução de ácido cítrico, cloreto de sódio e água potável, assim como uma destilação preliminar com suco de limão. Ainda existem alternativas após a destilação, como o uso de filtros de carvão ativado, resinas de troca iônica e adsorventes naturais, como argila. O uso do carvão ativado mostrou-se eficiente na remoção do cobre, mas deve ser utilizado com cautela, para não depreciar a bebida por meio da remoção dos compostos responsáveis pelo *flavour* da cachaça. Já o uso de argila é um excelente adsorvente, por possuir propriedades físico-químicas adequadas, apresentando 68,7% de eficiência na remoção de cobre, além de ser barato. Apesar de bons resultados, o uso de argila como adsorventes afeta a qualidade química da bebida (LIMA *et al.*, 2006; ZACARONI *et al.*, 2015; DUARTE *et al.*, 2017).

Outro estudo sobre a remoção de cobre em cachaça foi o de Cantão *et al.* (2010), utilizando zeólita e bentonita para remoção de cobre. Nessa pesquisa, foi verificado que esses aluminossilicatos absorveram mais cobre em solução alcoólica do que em aguardente. Apesar de os resultados terem respostas mais eficientes para a remoção de cobre utilizando a bentonita, a zeólita é a mais recomendada devido à minimização na redução de compostos secundários.

Os contaminantes chumbo e arsênio são encontrados na cachaça devido à migração desses compostos contidos em embalagens, soldagem inadequada nos equipamentos utilizados na cadeia produtiva, encanamentos de chumbo, tintas, rolhas e tampas manufaturadas com ligas metálicas, desgaste mecânico e corrosão de equipamentos (CARDOSO, 2020).

Outros contaminantes são os HPA's, formados a partir da queima incompleta de matéria orgânica. Cardoso (2020) mostra que a prática da queimada do canavial, como, por exemplo, a pirólise de pesticidas, é uma fonte importante de emissão de HPA's, podendo ser responsável pela presença desses contaminantes em subprodutos como a cachaça. Além disso, os HPA's em bebidas podem ser provenientes de lubrificantes e graxas utilizadas nos equipamentos, a

utilização de recipientes inadequados para o armazenamento da bebida, o uso de tanques revestidos com resinas asfálticas, a adição de açúcar e maturação da bebida em barris de madeira que foi tratada por processos térmicos.

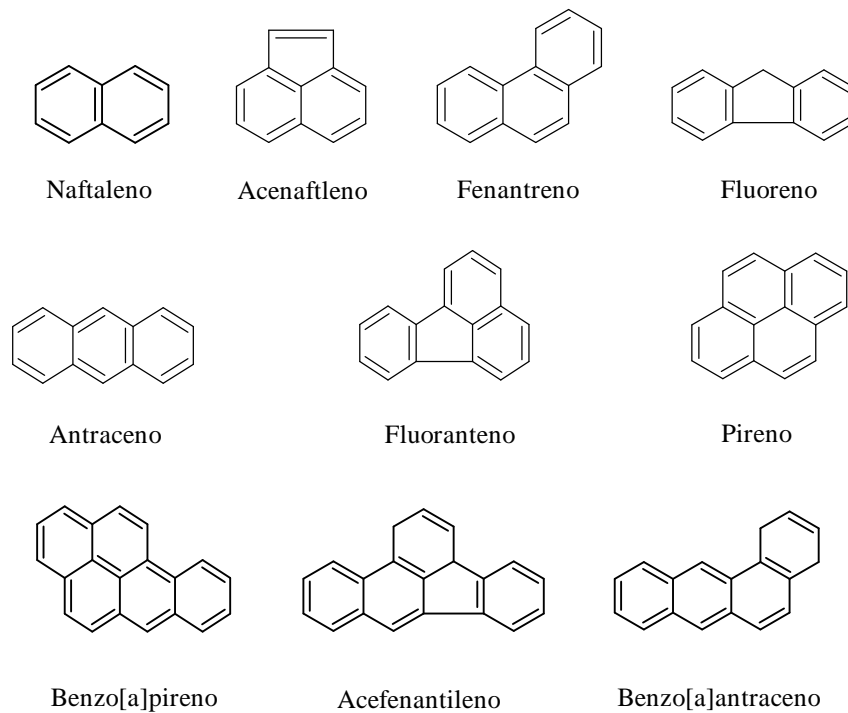
## 2.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos representam uma ampla classe de mais de 200 compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Os HPA's são quimicamente inertes, apresentam elevadas temperaturas de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água. O mecanismo de formação ocorre via processos de condensação de compostos orgânicos por pirólise ou pirossíntese. A pirólise, decomposição de material orgânico a temperaturas elevadas em uma atmosfera inerte, envolve alterações irreversíveis na composição química da substância. Em temperaturas superior a 200 °C, os compostos orgânicos serão fragmentados, produzindo radicais livres, moléculas de massa molar menor e instáveis, que se unem para formar compostos policíclicos aromáticos estáveis (pirossíntese). Além da temperatura, a concentração de HPA's depende de fatores, como tipo da biomassa, quantidade de oxigênio disponível e pressão (CARUSO, ALABURDA, 2008; PENG, LIM, 2022).

Os compostos, como o naftaleno, acenafteno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[ghi]perileno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e dibenzo[a,h]antraceno são compostos carcinogênicos e genotóxicos. A Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (IARC) avaliou a carcinogenicidade de 60 HPA's e identificou que o benzo[a]pireno é considerado um composto cancerígeno do Grupo 1, sendo carcinógeno para humanos. Alguns outros, como o dibenzo[a,h]antraceno e dibenzo[a,l]pireno, são compostos do Grupo 2A, provavelmente carcinogênico para humanos. E, ainda, 11 substâncias do Grupo 2B, possivelmente cancerígeno para humanos e 18 compostos do Grupo 3, sendo grupo não classificável quanto à carcinogenicidade para humanos (WENZL, ZELINKOVA, 2019; BINELLO *et al.*, 2021). A Figura 5 apresenta as estruturas químicas de exemplos de HPA's.



Figura 5 - Estruturas químicas de alguns exemplos de HPA's.



Fonte: CARDOSO (2020), com adaptações.

Por serem compostos potencialmente prejudiciais à saúde humana e importantes contaminantes ambientais, os HPA's vêm sendo estudados desde 1931. A contaminação por HPA's pode ocorrer por duas vias: poluição ambiental proveniente de fontes antropogênicas, como incêndios florestais, erupções vulcânicas, óleos lubrificantes para motores e escapamentos de veículos, fumaça de cigarro, entre outras. Quando liberados no ar, os HPA's passam por reações com gases oxidantes ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$ ), sendo assim foto-oxidados. No solo, passam por degradação biótica ou abiótica, fotólise, oxidação e/ou penetram nos lençóis freáticos. Na água, são volatilizados, fotolisados, biodegradados e/ou depositam e se acumulam nos organismos dos animais aquáticos. A outra via é por ausência de boas práticas de produção alimentícia, podendo ser de forma direta, devido à ingestão humana de água contaminada, ou de forma indireta, pela absorção de água por meio de alimentos higienizados e/ou produzidos com águas poluídas. Além da contaminação por óleo mineral utilizados como agentes lubrificantes. A maior fonte de exposição humana aos HPA's ocorre por meio da ingestão de alimentos e bebidas (SOUZA *et al.*, 2022).

Em 2002, o Comitê Científico de Alimentos (SCF), organização da União Europeia (EU), recomendou que 15 HPA's fossem monitorados, sendo eles: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]pirileno,

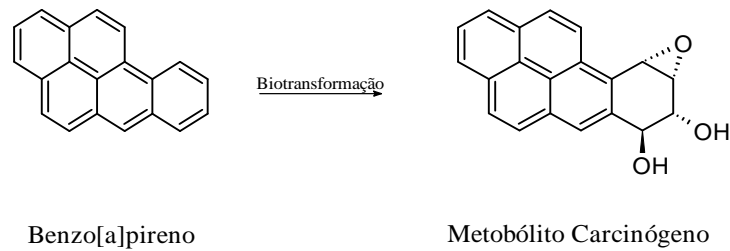
benzo[ $\alpha$ ]pireno, criseno, ciclopenta[c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, dibenzo[a,e]pireno, dibenzo[a,i]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, 5-metilcriseno, dibenzo[a,1]pireno e dibenzo[a,h]pireno. Já em 2005, os compostos supracitados, com exceção das substâncias benzo[ghi]pirileno e ciclopenta[c,d]pireno, foram analisados pelo Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares (FAO/OMS) e avaliados toxicologicamente e concluiu-se que são claramente contaminantes genotóxicos e cancerígenos (RIACHI *et al.*, 2014; BINELLO *et al.*, 2021).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) monitora 16 HPA's por promoverem risco à saúde humana, por serem pró-carcinogênicos. Os HPA's monitorados pela USEPA são: naftaleno, acenaftleno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]pirileno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno. Esses compostos são sólidos hidrofóbicos e não polares com elevadas temperaturas de fusão e ebulição (MACHADO *et al.*, 2014; PENG, LIM, 2022).

Os efeitos tóxicos e carcinogênicos dos HPA's se elevam de acordo com o aumento de anéis aromáticos condensados. Os compostos de baixa massa molar apresentam significativa toxicidade. Em contrapartida, os de elevada massa molar são tóxicos e são potenciais agentes mutagênicos. Uma vez inseridos no corpo humano por meio de inalação, ingestão ou absorção por meio da pele, distribuem-se pelo organismo, ocorrendo a metabolização e depois a excreção via urina (CARDOSO, 2020).

Binello *et al.* (2021) relatam sobre a atividade carcinogênica dos HPA's, relatando que compostos que possuem pelo menos quatro anéis aromáticos condensados apresentam condições para a carcinogenicidade dessas substâncias, porque a condensação em anel diminui a aromaticidade, favorecendo reações de epoxidação metabólica. Bernardo *et al.* (2016) descrevem que o HPA sofre ativação enzimática por meio do citocromo P450, formando o metabólito eletrofílico que é considerado carcinógeno efetivo. A Figura 6 apresenta um esquema resumido do metabolismo dos HPA's em seres vivos.

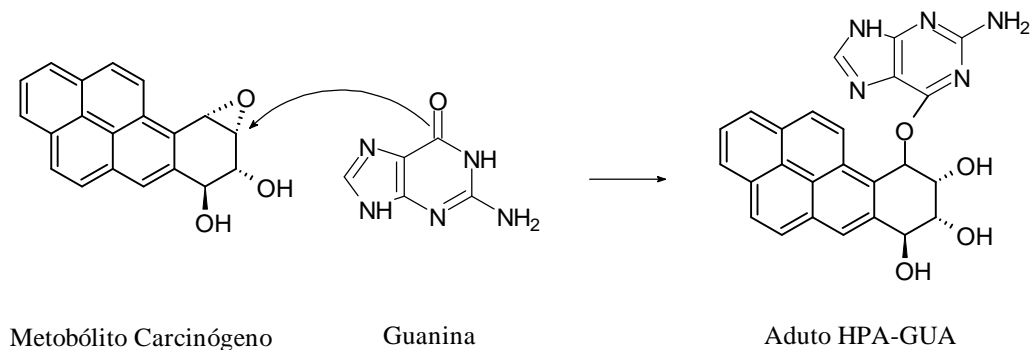
Figura 6 - Esquema resumido do metabolismo de HPA's.



Fonte: BARBOSA (2011), com adaptações.

A conversão metabólica dos HPA's por sistemas microsômicos oxidativos gera intermediários epóxidos capazes de formar intermediários altamente reativos, como os carbocátions, que são responsáveis pela ligação com o DNA. A Figura 7 mostra o mecanismo de reação envolvendo resíduos nitrogenados de DNA (nucleófilo) e um derivado epóxido (eletrófilo) (BINELLO *et al.*, 2021).

Figura 7 – Mecanismo simplificado da reação do fragmento de DNA e um derivado epóxido.



Fonte: BINELLO *et al.* (2021), com adaptações.

A incidência de HPA's em alimentos levaram alguns países a determinar valores máximos para esses contaminantes. Países como Escócia, Alemanha, Suíça e Polônia possuem uma legislação própria em questão da concentração máxima de HPA's. A Legislação Escocesa relata uma concentração máxima de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno e de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para o fluoranteno, pireno e criseno. A UE permite um máximo de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de benzo[a]pireno (BaP) em alimentos, podendo ser usado como um parâmetro. Entretanto, há portarias e resoluções normativas da ANVISA para benzo[a]pireno em alimentos defumados ( $0,03 \mu\text{g Kg}^{-1}$ ), água envasada e gelo ( $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e azeite de oliva ( $2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ )

(ANVISA, 2003, 2005, 2007; GARCIA *et al.*, 2014; MACHADO *et al.*, 2014; CARDOSO, 2020).

No ano de 2002, o SCF concluiu que o BaP poderia ser usado como um marcador para o efeito cancerígeno, porque é considerado um dos mais potentes agentes carcinogênicos em animais, além de embriotóxico, que se refere à perturbação no desenvolvimento embrionário ou fetal, e teratogênico, que se refere ao aparecimento de anomalias genéticas devido à exposição a agentes potencialmente teratogênicos. Em 2008, uma avaliação a respeito do BaP foi realizada pela Autoridade Europeia para Segurança dos Alimentos (EFSA), concluindo que mais 3 HPA's (Benzo[a]antraceno, Criseno e Benzo[k]fluoranteno) também deveriam ser usados como marcadores de HPA's (CARUSO e ALABURDA, 2008; RIACHI *et al.*, 2014).

Os HPA's utilizados como marcadores em alimentos e suas propriedades físico-químicas estão apresentados no Quadro 3. A presença de HPA's em alimentos e bebidas se deve à formação em processamentos como defumação, torrefação e secagem direta com madeira. A contaminação em bebidas é proveniente de agentes lubrificantes utilizados nos equipamentos, açúcar adicionado para corrigir a cor, a utilização de recipientes não adequados para o armazenamento das bebidas, como tanques revestidos com resinas asfálticas e tonéis de madeira tratada termicamente para envelhecimento (CARDOSO, 2020).

Dórea *et al.* (2008) avaliaram a presença de 3 HPA's em amostras de cachaça de Minas Gerais e concluíram que as amostras apresentaram elevadas concentrações de fluoreno, antraceno e benzo[a]pireno. Posteriormente, Galinaro, Franco (2009) identificaram 15 HPA's em amostras de cachaça, rum, uísque e álcool combustível. Os resultados encontrados nas amostras analisadas obtiveram concentrações médias de  $4,32 \mu\text{g L}^{-1}$  para naftaleno e  $2,52 \times 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$  de benzo[k]fluoranteno.

Silva (2017) relata a contaminação por 12 diferentes HPA's dos 16 HPA's estudados em 26 amostras de cachaça e frações do destilado, sendo o benzo[a]pireno presente em 19 amostras, mostrando que esse composto é uma substância marcadora de HPA's em alimentos, seguido de benzo[ $\beta$ ]fluoranteno e benzo[j]fluoranteno, que estavam presentes em 17 amostras.

Para Machado *et al.* (2014), as principais fontes de HPA's em cachaça ocorrem pelo uso de matéria-prima queimada, a localização dos canaviais próximos à rodovia e a utilização de recipientes inadequados de armazenamento. Os autores avaliaram 16 HPA's, monitorados pela USEPA, em cachaças armazenadas em garrafas de vidro e em polietileno azul de alta densidade (HDPE). Identificaram que os 16 HPA's estavam presentes nas amostras armazenadas em embaladas de polietileno e concluíram que o criseno, o dibenzo[a,h]antraceno e o benzo[g,h,i]perileno estavam presentes em maiores concentrações nessas embalagens,

indicando uma predominância dos HPA's mais tóxicos e de elevada massa molar (hidrocarbonetos com cinco e seis anéis). As concentrações dos HPA's nos recipientes de vidro eram menores do que em HDPE, sugerindo que o recipiente de plástico é uma fonte de contaminação de HPA's em cachaça.

Quadro 3 - Propriedades físico-químicas dos HPA's em alimentos.

HPA's	Siglas	Fórmula Química	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em Água a 25 °C (µg.L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	Te (°C)	Tf (°C)	Grupo IARC
Pireno*	PYR	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	133	4,88	393-404	156	3
Acenafteno*	ACE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	-	3,98	279	203	3
Acenaftleno*	ACY	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	3420	4,07	265-275	92-93	NA
Antraceno*	ANT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	59	4,5	340-342	218	3
Fluoreno*	FLR	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	800	4,18	295	116-117	3
Naftaleno*	NAP	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,2	12500 - 34000	3,37	218	80	2B
Fenantreno*	PHN	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	435	4,46	340	100	3
Fluoranteno*	FLT	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	260	4,90	375	111	3
Benzo[a]antraceno*	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	11	5,63	438	158	2B
Benzo[b]fluoranteno*	BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	2,4	6,04	481	168	2B
Benzo[j]fluoranteno	BjF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	2,4	6,21	480	165-166	2B
Benzo[k]fluoranteno*	BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	0,8	6,11	480	216	2B
Benzo[ghi]pirileno*	BPe	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	0,3	6,78	550	273	3

Benzo[a]pireno*	BaP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	3,8	6,06	495	179	1
Criseno*	Chr	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	1,9	5,63	448	254	2B
Ciclopenta[c,d]pireno	CPP	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226,3	33,52	5,70	439	170	3
Dibenzo[a,h]antraceno*	DBA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,3	-	-	535	262	2A
Dibenzo[a,e]pireno	DeP	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302,4	0,24	7,71	592	233-244	3
Dibenzo[a,i]pireno	DiP	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302,4	0,5	7,28	594	281-284	2B
Dibenzo[a,l]pireno	DlP	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302,4	0,24	7,71	595	162	2B
Indeno[1,2,3-c,d]pireno*	IcP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	-	6,58	530	164	2B
5-metilcriseno	5-MC	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242,3	-	-	458	118	2B
Benzo[c]fluoreno	BcF	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216,3	-	-	125-127	398	3
Benzo[e]pireno	BeP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	-	-	492	177	3

Legenda: K<sub>ow</sub> – Coeficiente de partição Octanol/água; Te – Temperatura de ebulição; Tf – Temperatura de fusão. \*HPA's monitorados pela USEPA. Classificação da Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC): carcinogênico para humanos - Grupo 1; provavelmente carcinogênico para humanos - Grupo 2A; possivelmente cancerígeno para humanos - Grupo 2B; não classificável quanto à carcinogenicidade para humanos - Grupo 3; NA – Não Avaliado.

Fonte: MACHADO *et al.* (2014); WENZL, ZELINKOVA (2019); BINELLO *et al.* (2021); SAMPAIO *et al.* (2021).

Corroborando com Machado, Menezes *et al.* (2015) mostraram que a presença de HPA's de elevada massa molar pode estar relacionada ao armazenamento inadequado em recipientes de plástico e/ou possuir canaviais localizados próximos às rodovias, porque durante processos de temperatura elevada, os compostos orgânicos são quebrados em radicais reativos, produzindo compostos de elevada massa molar. Esses autores pesquisaram as concentrações médias de HPA's em 29 amostras de cachaça de alambique coletadas no estado de Minas Gerais e observaram que estes estavam na faixa de  $0,14 (\pm 0,06) \mu\text{g L}^{-1}$  para fluoranteno e  $5,77 (\pm 0,35) \mu\text{g L}^{-1}$  para dibenzo[a,h]antraceno. A quantificação equivalente do benzo[a]pireno foi realizada neste estudo e 31% das amostras apresentaram valor acima do limite permitido pela Legislação da UE.

SOUZA *et al.* (2022) quantificaram 10 HPA's (naftaleno, acenaftleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, acefenantileno e benzo[a]pireno) em 5 amostras de cachaças de Minas Gerais embaladas em três embalagens PET de diferentes fabricantes. As amostras foram armazenadas em 4 e 8 meses e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os autores demonstraram que algumas concentrações dos contaminantes como naftaleno, acenaftleno, fluoreno e fluoranteno, apresentaram resultados superiores ao limite permitido pela legislação escocesa que é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para os compostos naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno e  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para fluoranteno, pireno e criseno. A maior concentração observada foi a de fluoreno com  $12,6 \mu\text{g L}^{-1}$  no tempo de armazenamento de 8 meses. Assim, inferências como os tipos de embalagens e o tempo de acondicionamento nos recipientes poliméricos interferiram na quantificação dos HPA's, concluindo que amostras envazadas em embalagens PET por maior tempo de armazenamento favoreceram a elevadas concentrações desses contaminantes em todas as amostras.

### 2.6.1 Análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPA's são determinados por técnicas cromatográficas, sendo por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou cromatografia em fase gasosa (CG) as principais. Em HPLC a detecção pode ser por arranjo de diodos (DAD) ou fluorescência (FLD). A detecção em CG pode ser realizada por detector de ionização em chama (FID) ou por espectrometria de massas (MS) (CARDOSO, 2020).

A análise por GC-MS apresenta boa sensibilidade e precisão. Essa técnica apresenta maior sensibilidade, principalmente operando em monitoramento seletivo de íons (MS-SIM).



No entanto, a maior sensibilidade foi observada com o composto pireno, ao passo que a menor sensibilidade foi obtida com o dibenzo[a,h]antraceno. A faixa foi de 80 a 652 contagens/ $\mu\text{g L}^{-1}$  (MACHADO *et al.*, 2014). Rascón, Azzouz e Ballesteros (2019) descreveram sobre um método baseado em headspace, juntamente com GC-MS. A análise proporcionou a determinação de 10 HPA's em infusões de ervas com limites de detecção baixos de 11 a 26  $\text{ng L}^{-1}$ .

Rascón, Azzouz e Ballesteros (2019) com amostras de cafés e chás, analisando por HPLC, encontraram limites de detecção baixos de 0,1 a 10  $\text{ng L}^{-1}$  e alta seletividade de HPA's; portanto, alguns desses compostos não são fluorescentes e precisam ser quantificados por HPLC-DAD, após extração dos analitos pela técnica de microextração em fase sólida (SPME). Essa é uma técnica de extração e pré-concentração de analitos da amostra. A sensibilidade da técnica HPLC-DAD é comparada com HPLC-FLD apresentando uma sensibilidade de 0,1 - 50  $\text{ng L}^{-1}$ .

SOUZA *et al.* (2022) estudando HPA's em cachaças embaladas em PET, utilizaram o equipamento HPLC-DAD. Nas separações, uma coluna de fase reversa (C18) polimérica foi utilizada. O processo de extração das amostras foi realizado pela técnica de extração em fase sólida (SPE), a fim de pré-concentrar a amostra devido à baixa concentração do analito. Traços de detecção foram encontrados na faixa de e 0,061 a 0,186  $\mu\text{g L}^{-1}$  e variação de 0,206 a 0,622  $\mu\text{g L}^{-1}$  para limite de quantificação. Esses resultados apresentaram-se inferiores aos resultados de Dórea *et al.* (2008) para fluoreno, antraceno e benzo[a]pireno.

## 2.7 Embalagens

A embalagem utilizada para o envase alimentício tem a função de contenção e proteção do produto, conveniência de uso e comunicação, ser esteticamente agradável e possuir dimensões e formas funcionais. Em termos de contenção do produto e proteção dos alimentos, a escolha, seleção e o design adequado dos materiais das embalagens são importantes e cruciais (KIM, SEO, 2018).








De acordo com a ANVISA (2019), os materiais plásticos devem possuir grau de pureza, atendendo aos critérios de qualidade técnica compatíveis com a utilização e não devem migrar aminas aromáticas primárias para os alimentos quando utilizados materiais plásticos e revestimentos poliméricos coloridos, impressos ou que apresentam em sua composição adesivos poliuretânicos. O Regulamento Técnico disponível pela ANVISA (2012) apresenta uma lista de polímeros permitidos para a fabricação de embalagens de contato com alimentos,

bem como os limites de migração específica e de composição. Em 2008, por meio da RDC nº 20, a ANVISA estabeleceu a possibilidade para produção de PET reciclado para contato direto com alimentos. A principal exigência para tal finalidade é o registro do produto na ANVISA, em que o rótulo da embalagem deve conter o nome do produtor, número de lote e a expressão poli(tereftalato) de etileno pós-consumo reciclado (PET-PCR), além da utilização de tecnologias aprovadas pela Agência norte-americana *Food and Drug Administration* (FDA) ou outra agência reconhecida, que comprovem a limpeza e descontaminação do material reciclado, de forma a impedir a migração dos possíveis contaminantes da resina para o alimento (ANVISA, 2008, 2012, 2019).

Migração é a transferência dos componentes do material da embalagem com os alimentos. O limite de migração específica é a quantidade máxima que um componente da embalagem pode estar em contato com alimentos. Ela é determinada pelo fator que o material da embalagem cede ao alimento. Já o limite de composição é baseado na avaliação toxicológica da substância do material em contato com o alimento (ANVISA, 2001).

Rocha, Mendes (2019) descrevem sobre plásticos em contato com alimentos e relatam sobre os código de identificação de resina presente em embalagens plásticas, o qual possibilita a identificação do polímero utilizado e respectiva utilização, contaminantes e segurança como representado no Quadro 4.

Quadro 4 – Códigos de identificação de resina e respectiva utilização, contaminantes e segurança.

							
	<b>PET</b>	<b>PEAD ou HDPE</b>	<b>PVC</b>	<b>PEBD ou LDPE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>	<b>PC ou outros</b>
<b>Nomenclatura do Polímero</b>	Tereftalato de Etileno	Polietileno de alta densidade	Cloreto de polivinílico	Polietileno de baixa densidade	Polipropileno	Poliestireno	Policarbonato e outros tipos de plásticos
<b>Utilização</b>	Garrafa de plástico; Recipientes para molhos	Embalagens de leite e sumo; Embalagens de manteiga; Tampas	Garrafas de água e sumos;	Sacos plásticos; Embalagens de produtos congelados; Copos plásticos; Película para embalar alimentos	Embalagens de iogurte e creme de queijo	Frascos, copos e pratos descartáveis	Dispensadores de água; Garrafa de água reutilizáveis
<b>Contaminantes</b>	Ausência de bisfenol A e ftalatos; Presença de antimônio	Ausência de bisfenol A e ftalatos	Presença de ftalatos; Pode conter outros compostos tóxicos	Ausência de bisfenol A e ftalatos	Ausência de bisfenol A e ftalatos	Presença de estireno	Pode conter bisfenol A ou outros compostos
<b>Segurança</b>	Considerado seguro, embora a reutilização é desaconselhável	Seguro	Potencialmente perigoso	Seguro	Seguro	Potencialmente perigoso	Potencialmente perigoso

Fonte: ROCHA, MENDES (2019), com adaptações.

A FDA estabeleceu um nível de tolerância para contaminantes presentes no PET reciclado não podendo exceder de uma concentração de  $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ , e o limite permitido de contaminantes para os principais polímeros produzidos mundialmente foi de acordo com o aspecto toxicológico que deve ser assegurado com limite de concentração máxima e limite de migração específica. Na Austrália, o nível obtido de contaminantes em embalagens recicladas não excederam  $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ , correspondendo ao limite máximo, que é de  $220 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Para o PET, a concentração máxima permitida de contaminantes é de  $220 \mu\text{g kg}^{-1}$  e, para migração específica de contaminantes, é de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Os tipos de contaminantes são divididos em compostos voláteis e apolares; voláteis e polares; não voláteis e apolares; não voláteis e polares, organometálicos e metais (ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI, 2009).

No entanto, é essencial atentar-se em relação à interação do produto a ser armazenado e do material utilizado para as embalagens, pois pode haver interferências no perfil e características sensoriais do produto que afetam a qualidade. As preocupações quanto ao uso de embalagens poliméricas estão associadas ao fator de migração de compostos contaminantes; no entanto, utilizar garrafas que proporcionam ao produto uma uniformização agrega valor comercial, atraindo os consumidores. Assim, a utilização de garrafas novas deve ter prioridade, mas mesmo assim, é necessário um pré-enxágue utilizando água potável com pressão (SOUZA *et al.*, 2022).

### **2.7.1 Embalagens Poliméricas e suas Interações com os Alimentos**

Vários são os materiais utilizados para embalagens, como vidro, papel, aço, alumínio e materiais poliméricos. Gedde (2001) relata que, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), “um polímero é uma substância composta de moléculas caracterizado pela repetição múltipla de um ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos”. As unidades de repetição são ligadas por ligações covalentes formando um conjunto de propriedades que não variam com adição de poucas unidades repetidas.

Os materiais poliméricos são leves, resistentes e moldáveis. Fabricadas em diferentes formatos, cores, tamanhos e em camadas múltiplas em espessuras, as embalagens podem ser combinadas com diferentes materiais poliméricos e/ou materiais com a finalidade de aprimorar ou mesmo desenvolver propriedades exclusivas de um material. Alguns fatores podem afetar o desempenho dos materiais poliméricos e a qualidade dos produtos que utilizam embalagens desses materiais. As propriedades químicas e físicas, propriedades térmicas e permeabilidade ao gás, assim como as propriedades mecânicas das embalagens e a resistência à deterioração

microbiológica do recipiente da embalagem, são dependentes da composição dos polímeros. Cada material polimérico possui fatores específicos, como composição química, polaridade, cristalinidade e grau de reticulação. O desempenho dos materiais poliméricos pode ser influenciado pela qualidade do produto embalado. Essa qualidade dos alimentos depende das propriedades intrínsecas do produto, como potencial de oxidação-redução, atividade da água, estrutura química e taxa de respiração, além dos fatores extrínsecos, como temperatura de armazenamento, umidade relativa do ar, composição gasosa do ambiente e luminosidade (KIM, SEO, 2018).

Alamri *et al.* (2021) citam que várias substâncias químicas são encontradas nos alimentos, assim como os aditivos (plastificantes), monômeros e oligômeros transferidos para os alimentos, por contato durante o processamento ou embalagem. É durante esse contato que ocorre a intrusão de gases e voláteis, umidade, microrganismos e outros compostos de baixa massa molar. A embalagem PET, comumente utilizada como material de embalagem para bebidas, contém pequenas quantidades de oligômeros de baixa massa molar, tendo como monômero o acetaldeído. Esse composto é de grande importância devido aos seus efeitos nos odores dos alimentos. Corroborando, Souza *et al.* (2022) relatam que substâncias de baixa massa molar possuem maior capacidade de interação com o produto, e compostos de elevada massa molar apresentam baixa mobilidade entre os materiais das embalagens e produtos.

Influenciada por diversos fatores, a interação entre o material da embalagem e os alimentos deve evitar efeitos negativos na qualidade, segurança e estabilidade de prateleira dos produtos. Durante o armazenamento, a interação da embalagem com o alimento tange a qualidade e vida útil dos produtos alimentícios, que pode favorecer a migração de monômeros, agentes catalisadores, solventes residuais da polimerização, laminação e/ou impressão ou aditivos da composição dos polímeros, assim como a presença de impurezas (SOUZA *et al.*, 2022).

A migração do material de embalagem para o alimento é a transferência de compostos químicos das embalagens para os alimentos, e alguns fatores determinam a extensão da migração, como o tipo de polímero da embalagem, as propriedades físico-químicas do composto migrante, o alimento, a tempo e a temperatura de armazenamento (ALAMRI *et al.*, 2021).

Kim, Seo (2018) relatam que algumas limitações ao uso de embalagens confeccionadas com materiais poliméricos em termos de permeabilidades aos gases alteram o controle da composição do gás dentro da embalagem sob determinadas condições, como a temperatura do ambiente, afetando de forma negativa e indesejável. Contudo, a falta de controle da temperatura

dos produtos embalados afeta negativamente a concentração gasosa dentro das embalagens, bem como o aumento da taxa de respiração e da capacidade da embalagem possibilitar entrada de oxigênio. Os autores citam ainda que o mecanismo de permeação dos materiais poliméricos podem ocorrer por via difusão, adsorção e dessorção. O mecanismo de transporte por difusão é influenciado pela estrutura cristalina do polímero, em que moléculas penetrantes de uma região de alta concentração movimentam para uma de baixa concentração. Já a adsorção e dessorção são influenciadas pelas interações de compostos presentes nos alimentos com o material da embalagem.

Posteriormente, Souza *et al.* (2022) descrevem que esta transferência de compostos introduz riscos à saúde humana por propiciar toxicidade ao alimento, além de formação de odores e sabores com características negativas, conhecidas como *off flavours*, prejudicando a qualidade do produto. Assim, compostos ativos quimicamente na superfície dos polímeros atuam como catalisadores de reações de deterioração do alimento, levando a formação de grupos carbonílicos e outros produtos de oxidação.

### **2.7.2 Poli(Tereftalato) de Etileno (PET)**

Os polímeros usados para embalagens correspondem a 32% do total de polímeros no mercado, tendo como fim a produção de garrafas carbonatadas. Deste total, 71% é referente ao mercado de embalagens PET. A nomenclatura poli(oxitereftaloíla) de oxietileno é a nomenclatura correta, de acordo com regras da IUPAC. Por ser um material de baixa densidade, a quantidade de recipientes e garrafas PET utilizadas como embalagens de bebidas encontra-se em ascensão (MATOS, PEREIRA, SANTOS, 2020).

Em 1970, surgiram as primeiras embalagens de PET, nos Estados Unidos. Na Europa, 40% do consumo de plásticos se origina do setor de embalagens. Apesar do PET ser muito utilizado para embalagens nos setores alimentícios, só no final da década de 1980 que passou a ser comercializado no Brasil, sendo produzidas cerca de 500 mil toneladas de PET por ano no país (ABIPET, 2022).

O PET apresenta algumas propriedades físico-químicas específicas, que são apresentadas no Quadro 5, segundo Koschevic, Bittencourt (2016).

Quadro 5 – Propriedades do PET.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores*</b>
Massa Molar Média	15.000 a 42.000 g mol <sup>-1</sup>
Densidade	1,33 a 1,45 g cm <sup>-3</sup>
Índice de Refração	1,65 a 1,66
Temperatura de Fusão	250 a 270 °C
Temperatura de Transição Vítre	70 a 74 °C
Absorção em água (24 horas)	aproximadamente 0,03% de umidade
Tensão de Alongamento	55 a 80 MPa
Módulo de Young	2,1 a 3,1 GPa
Taxa de Transparência	70 a 90 % de luz visível transmitida

Legenda: \*Valores com intervalos indicam propriedades que variam dependendo da cristalinidade e/ou do grau de polimerização.

Fonte: KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016.

O PET é um material semicristalino, com uma região de fase cristalina caracterizada por segmentos de cadeias poliméricas arranjados de forma ordenada, formando um empacotamento regular. Outras regiões do material, que caracteriza a fase amorfa, apresenta um elevado grau de emaranhamento das macromoléculas. É a região cristalina do polímero que garante uma excelente barreira para gases e odores (KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016).

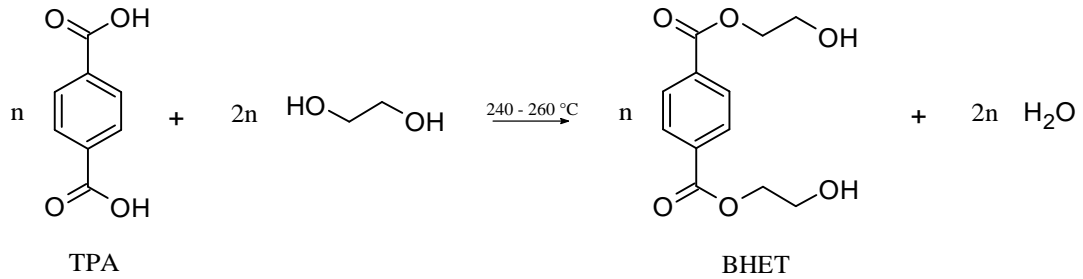
Na área de bebidas, a exploração do PET deve-se ao trabalho do engenheiro americano Nathaniel C. Wyeth, no período entre 1911 e 1990, na DuPont Company, que patenteou 25 produtos e processos, disseminando a ideia de armazenar líquidos pressurizados em embalagens de PET moldadas por sopro biaxialmente orientadas. Essa contribuição para o campo de bebidas promoveu desenvolvimento da utilização de garrafas PET no segmento de bebidas engarrafadas. Por ser considerado o sexto polímero por importância e o mais utilizado no segmento final de bebidas engarrafadas, o PET apresenta características adequadas para uso na indústria de embalagens, principalmente por ser incolor e pode ser transparente. Apresenta propriedades de barreira gasosas contra umidade e CO<sub>2</sub>, é mecanicamente resistente ao impacto e extremamente inerte em relação aos outros plásticos, além de ser livre de plastificantes (NISTICÒ, 2020).

Segundo Romão, Spinacé, Paoli (2009), a síntese do PET constitui-se em três etapas: a pré-polimerização, a policondensação e a polimerização no estado sólido. A fim de determinar a estrutura do polímero sem comprometer a estrutura molecular e as propriedades do material, o controle das variáveis temperatura e catalisador devem ser adequadas, bem como a

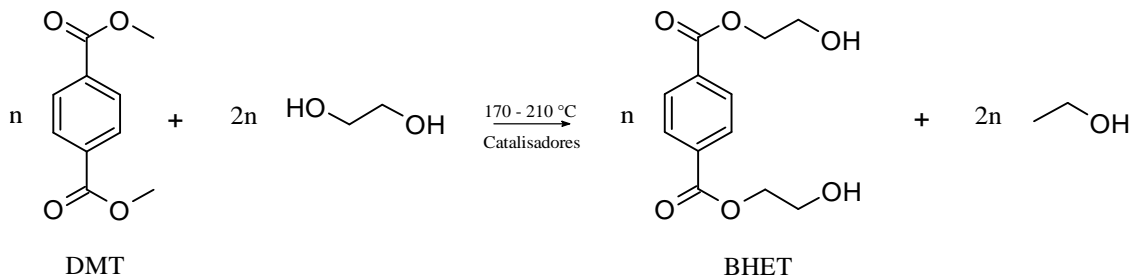
minimização de reações laterais. As possíveis rotas para a síntese do PET estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Métodos de preparação do PET.

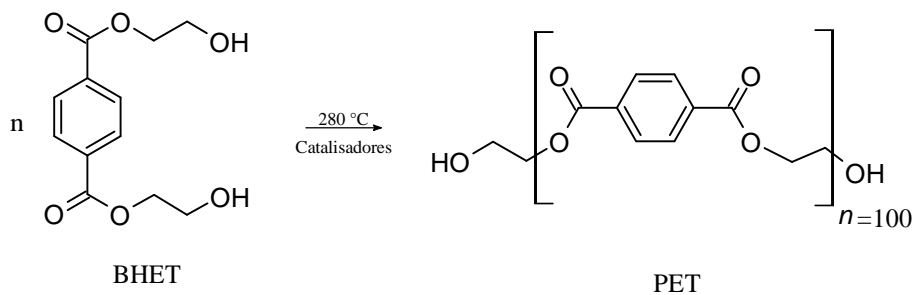
**Rota 1: Esterificação Direta**



**Rota 2: Transesterificação**



**Etapa de Policondensação**



Fonte: ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI (2009), com adaptações.

A etapa de pré-polimerização consiste na formação do monômero precursor do PET, o dihidroxi-etileno tereftalato (DHET). Essa etapa é realizada por duas rotas principais: a rota de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) cristalizado e a rota de esterificação direta do ácido tereftálico (TPA), ambas com o monoetilenoglicol (MEG). Devido à maior facilidade



de formação em grau de pureza adequado ao processo de produção do DMT, a rota de transesterificação para a obtenção do PET é a partir dos monômeros DMT e MEG na presença de catalisador, com liberação de metanol, gerando o DHET. Tais reações ocorrem até alcançarem a massa molar ideal para a formação do PET. Já a rota de esterificação direta tornou-se mais atrativa devido aos processos de purificação do monômero TPA, além da reação ser heterogênea, autocatalítica e ter condições de temperatura específicas. A fim de alcançar a solubilidade do TPA, é necessário trabalhar com excesso de MEG (ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI, 2009; KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016).

A etapa de policondensação é empregada para obter polímeros com massa molar superior a  $33.000 \text{ g mol}^{-1}$ . A reação é realizada a partir dos oligômeros obtidos no primeiro estágio de formação do pré-polímero. Ocorre em temperaturas mais elevadas, para que o MEG seja removido sob vácuo crescente e possivelmente evite a remoção de oligômeros de menor massa molar. A fim de obter propriedades desejáveis, no final da policondensação, faz-se a reação de policondensação no estado sólido, para que a difusão do MEG seja dificultada e cause redução na taxa efetiva de reação. Para isso, tem-se como fator limitante o aumento da viscosidade do meio. A reação de policondensação no estado sólido necessita de ser realizada sob alto vácuo ou com um sistema de atmosfera inerte e temperaturas controladas ( $T >$  Temperatura de transição vítrea e  $T <$  Temperatura de fusão) por um período entre 10 e 30 horas, com a finalidade de manter a individualidade em um estado amorfo, evitando a sinterização, processo em que as partículas começam a aderir umas às outras (ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI, 2009).

### **2.7.3 Efeito da Temperatura e da Radiação Ultravioleta sobre a Estrutura do Poli(Tereftalato) de Etileno**

O PET é um polímero com estruturas complexas compostas por regiões semicristalinas. O nível de cristalinidade, bem como o mecanismo de cristalização, são afetados por alguns fatores, como a pressão, tempo, temperatura e grau de orientação molecular. A massa molar também tem efeito sobre a cristalização (DEMIREL, YARAŞ e ELÇİÇEK, 2011).

Os polímeros são geralmente caracterizados por uma temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Essa última é uma propriedade para entender o envelhecimento do PET, que também está relacionado à degradação do polímero. A  $T_g$  está relacionada à mobilidade das cadeias poliméricas no estado amorfo. Quando o polímero é aquecido acima da  $T_g$ , as cadeias poliméricas desordenadas adquirem determinado grau de liberdade entre os átomos, provocando alteração na capacidade

calorífica do material. Em temperatura acima de  $T_g$ , ocorre o alongamento e o desdobramento das cadeias. Já a  $T_f$  implica o comportamento de transição vítrea de polímeros no estado semicristalinos. O PET semicristalino apresenta uma  $T_g$  entre 67 e 80 °C e uma  $T_f$  em torno de 255 – 265 °C. Polímeros cristalinos apresentam uma temperatura de fusão bem definida (DEMIREL, YARAŞ e ELÇİÇEK, 2011; DHAKA *et al.*, 2022).

Mediante as propriedades físico-químicas do PET, os compostos, como o ácido tereftálico, ácido isoftálico, éster dimetílico do ácido isoftálico, etileno e/ou dietilenoglicol, podem interagir com o produto, migrando para os alimentos e causando danos à saúde humana. A temperatura causa sobre o PET um efeito tóxico devido à degradação do ácido isoftálico (IPA) e etilenoglicol. Em temperaturas elevadas entre 282 a 323 °C, compostos voláteis são liberados, como monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO), metano (CH<sub>4</sub>), benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (DEMIREL *et al.*, 2021).

Além disso, processos degradativos dos polímeros podem ser iniciados por reações durante os processos térmicos, fotoquímicos, mecânicos, de radiação de alta energia química ou ainda stress-cracking. As degradações mais comuns são as oxidações térmicas (foto-oxidação), mecânicas, pelos raios ultravioleta - UV (fotodegradação) e hidrólise. A foto-oxidação é ocasionada pela exposição à luz solar, e a fotodegradação, ocorre quando o polímero fica exposto à radiação solar por períodos prolongados (KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016).

A degradação térmica sob atmosfera inerte a elevadas temperaturas, entre 270 – 370 °C, resulta na formação de acetaldeído. A formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído, ocorre devido à perda de hidroxilas, de grupos vinílicos e de reações de cisão da cadeia carbônica. A concentração de acetaldeído gerado diminui em função do tempo. Posteriormente, a concentração de grupos ácidos aumentam podendo catalisar o processo degradativo formando produtos não voláteis como monômeros e oligômeros. O limite de detecção do acetaldeído é muito baixo, com faixa de variação de 4 a 65 µg kg<sup>-1</sup>, tornando-se uma preocupação quanto à sua presença em alimentos (ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI, 2009; KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016).

Nisticò (2020) pesquisou sobre a degradação térmica do PET na ausência de oxigênio verificando a ocorrência de uma transesterificação dos grupos ésteres vinílicos para formação de álcool vinílico e a conversão em acetaldeído por meio de tautomerização. Observou a obtenção de outros produtos como etileno, benzeno e benzeno substituídos, outros aldeídos, oligômeros cíclicos, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Também foi comprovada a degradação térmica do PET, por ataque do oxigênio, durante o processamento em altas

temperaturas ocorrendo por cisão térmica dos hidroperóxidos, com a formação de macrorradicais dentro da cadeia principal e a formação de outras espécies contendo oxigênio.

Nesta mesma época, Sang *et al.* (2020) descreveram que a fotodegradação ocorre via cisão de cadeia e os mecanismos de reações envolvem uma reação radicalar ou uma reação intramolecular formada por meio de um intermediário cíclico. A reação radicalar envolve a formação de radicais durante a clivagem da ligação éster e a reação intramolecular ocorre via abstração de um átomo de hidrogênio para formar cadeias poliméricas contendo grupos carboxílicos e grupos vinílicos como grupos terminais. O grupo vinil leva à formação do acetaldeído, após a degradação hidrolítica. Na fotólise, produtos gasosos como o monóxido de carbono e dióxido de carbono também são gerados e elevadas concentrações de grupos monóxido de carbono, dióxido de carbono e grupo carboxílico foram encontradas. A concentração do composto dióxido de carbono obteve maior teor na fotólise em presença de ar, e o aumento de oxigênio na superfície do PET infere pela elevada concentração de grupos carbonílicos. O elevado teor de oxigênio na superfície do polímero é explicado por reações dos radicais fotogerados com o oxigênio do ar.

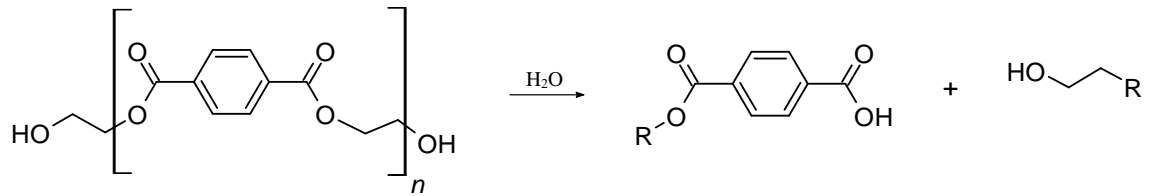
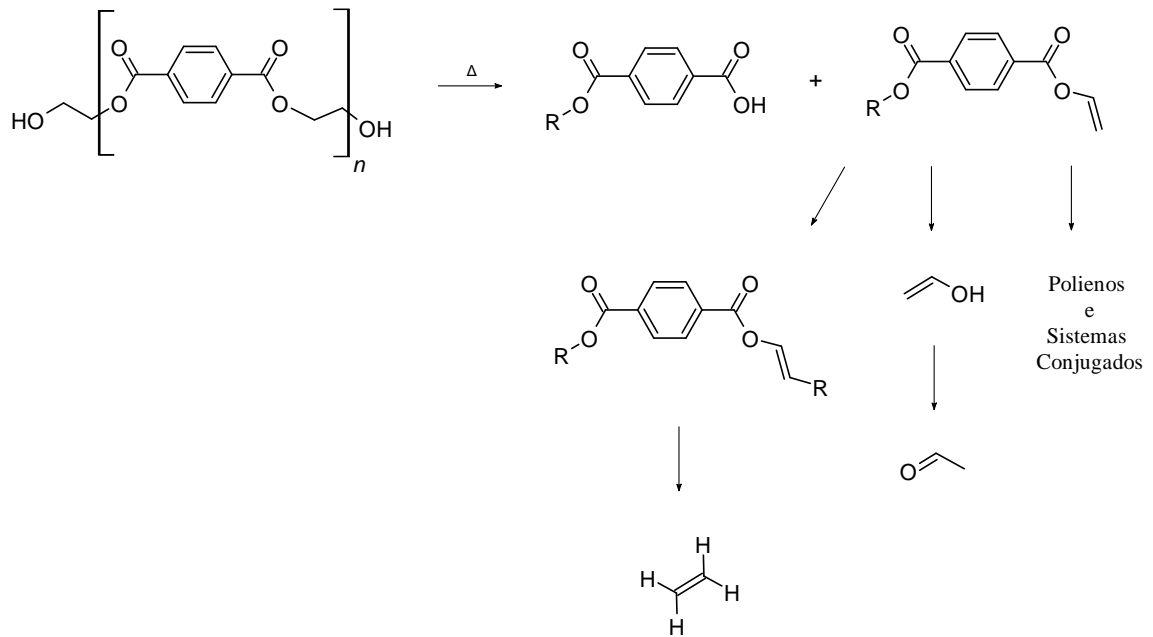
Lin *et al.* (2020) relatam que devido à exposição à luz, o PET fotodegrada formando radicais livres, afetando sua estrutura química. O polímero degradado sob UVA (comprimento de onda de 320 – 400 nm) e UVB (comprimento de onda de 280 - 320 nm) induz uma cisão química da cadeia polimérica. No entanto, a irradiação UVC (comprimento de onda de 254 nm) possui maior energia excitando produtos contidos na superfície do polímero, induzindo danos mais críticos nas ligações químicas da superfície do polímero, como a interação com outras moléculas em água apresentando maior grau de oxidação da superfície. Dhaka *et al.* (2022) ressaltam que a variação de entalpia de fusão aumenta devido à exposição solar e, devido a degradação da luz solar, oligômeros são produzidos.

Confirmando os dados de Sang *et al.* (2020), posteriormente, Dhaka *et al.* (2022) mostraram que a degradação via hidrolítica é uma reação influenciada pela permeabilidade do polímero às moléculas de água atuando nas ligações éster da região amorfa da cadeia principal do polímero, induzindo a cisão das ligações éster e reformando as funcionalidades ácidas e alcoólicas. Esta degradação é sensível à temperaturas próximas ou acima da Tg para materiais de PET cristalinos, e pode ser acelerada pela presença de íons metálicos, hidrocarbonetos ou sob ácidos fortes ou condições alcalinas. Ainda pode resultar em desintegração física do material, causando uma diminuição propriedades mecânicas do material PET. A Figura 9 apresenta os mecanismos de degradação do PET.

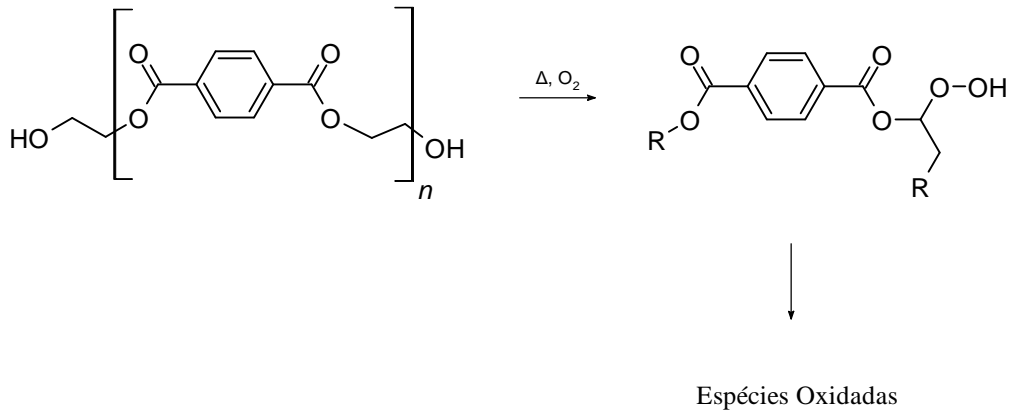
Baseado na Figura 9, Nisticò (2020) descreve sobre a biodegradação do PET, que ocorre em várias etapas como a fixação microbiana, com formação de biofilme microbiano por meio de interação polímero-bactéria mediada pela superfície; secreção de enzimas como agentes de biodeteriorantes e agentes adesivos; despolimerização enzimática com conversão em oligômeros e monômeros por meio da biofragmentação e, mineralização de oligômeros e monômeros em biomassa, gás carbônico, água e metano. Pode ainda ocorrer por combinações dessas degradações resultando em deterioração da estrutura química dos polímeros com perdas de estabilidade mecânica e alteração morfológica. Em nível macroscópico alterações como coloração, fissuras, rugosidade da superfície podem ocorrer e, em nível microscópico, formação de detritos e alteração na massa molar, grau cristalino e reticulação.

Taniguchi *et al.* (2019), pesquisando sobre biodegradação do PET, relataram que por ser um polímero semicristalino, as enzimas são capazes de atacar a região de domínio amorfo. Os autores concluíram que a taxa de biodegradação diminui com o aumento da cristalinidade do polímero e que para degradá-lo é necessário que as enzimas fiquem aderidas na superfície do material polimérico.

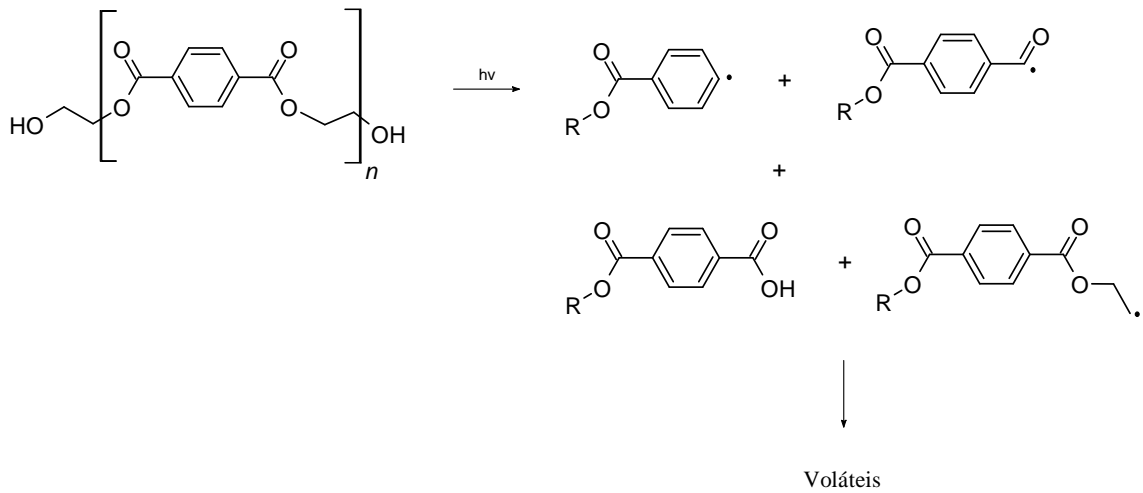
Figura 9 - Mecanismos de degradação do PET.

**Degradação Hidrolítica****Degradação Térmica**

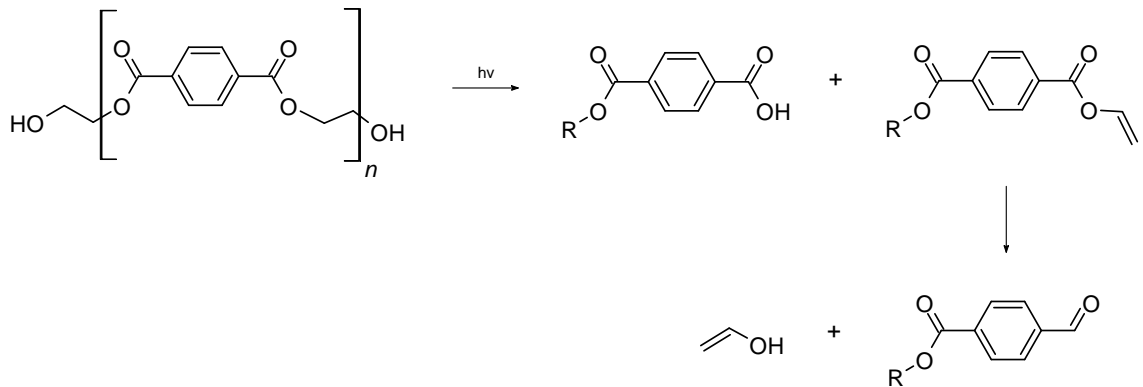
### Degradação Termo-Oxidativa



### Fotodegradação – Rota 1



### Fotodegradação – Rota 2



Legenda: O símbolo “R” refere-se ao prolongamento da cadeia macromolecular.

Fonte: NISTICÒ (2020), com adaptações.

A fim de avaliar o efeito da degradação do material sobre as propriedades térmicas, alguns métodos experimentais são utilizados para a caracterização das propriedades estruturais, térmicas e ópticas do PET, como calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de absorção molecular no Infravermelho (ATR-FTIR). A análise térmica é definida como o estudo das relações entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, na qual uma propriedade física é medida, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (aquecimento e resfriamento). A análise de DSC, que monitora a capacidade calorífica do material, como propriedade física, acompanha as trocas de energia entre a amostra e a vizinhança, em relação a um padrão de referência, durante um programa controlado de temperatura sob atmosfera inerte. Essa técnica relaciona as temperaturas medidas com a energia envolvida na análise na identificação nos aspectos de estados de agregação, como transição de fase ou fusão. Nessa análise, ocorre uma alteração no fluxo de energia gerado por processos exotérmicos ou endotérmicos pelos quais a amostra passa (SOROLLA-ROSÁRIO *et al.*, 2022).

A análise de TGA, tendo a massa como propriedade física monitorada durante o processo de aquecimento da amostra, é utilizada para estudar o comportamento de degradação térmica do material. No entanto, alguns fatores influenciam na variação desses parâmetros, como: o grau de ramificação, a presença de impurezas e de aditivos e a história térmica (SOROLLA-ROSÁRIO *et al.*, 2022).

Com o objetivo de verificar a composição química das cadeias poliméricas, a técnica ATR-FTIR é utilizada porque fornece informações sobre grupos funcionais, sendo o grupo carbonila o mais suscetível ao processo de degradação, por ser muito reativo. As moléculas absorvem a luz na região infravermelha e é absorvida pela amostra quando sofre reflexão interna. Essa análise explica as diferenças entre a estrutura química das garrafas confeccionadas com material polimérico (DHAKA *et al.*, 2022).

De maneira geral, essas técnicas nos dizem sobre efeito da degradação do material sobre as propriedades térmicas e a composição química das cadeias poliméricas. Os efeitos das radiações podem alterar modificações físicas sobre o material polimérico via ligação química cruzada ou cisão da cadeia carbônica. As técnicas TGA e DSC buscam caracterizar a estabilidade térmica do material e identificar eventos térmicos dos materiais. A técnica FTIR é eficaz para determinar grupos funcionais que interagem com o material polimérico por meio de ligações covalentes. Essa técnica mostra o desaparecimento de grupos funcionais devido a cisão da cadeia, podendo, assim, inferir a ocorrência de degradação dos compostos (SANJAY *et al.*, 2017).

### 2.7.4 Contaminantes em Plástico

O PET é o termoplástico mais importante da família dos poliésteres, podendo ser facilmente reprocessado em altas temperaturas. Com o objetivo de otimizar a qualidade do produto e auxiliar na sua formação, aditivos e catalisadores podem ser adicionados, respectivamente. Esses compostos de baixa massa molar, juntamente com os compostos resultantes da síntese do polímero, podem favorecer a presença de contaminantes que podem apresentar elevado potencial de migração. A agência norte-americana FDA estabeleceu limite de tolerância para contaminantes e de migração específica de contaminantes presentes nos principais polímeros produzidos mundialmente, como descritos na Quadro 6.

Quadro 6 – Limite permitido de contaminantes e migração específica de contaminantes para os principais polímeros produzidos mundialmente.

<b>Polímero</b>	<b>Concentração máxima permitida de contaminantes (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Limite de migração específica de contaminantes (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>
PET	220	10
PS	180	6
PVC	90	5
PEAD	123	4
PP	778	25
PEBD	92	3
PC	256	10

Fonte: ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI (2009).

Romão, Spinacé e Paoli (2009) ainda relatam a divisão dos contaminantes em 5 categorias: volátil e apolar; volátil e polar; não volátil e apolar; não volátil e polar; organometálicos e metais. Essas estão divididas em razão das variações dos grupos funcionais e massa molar, como apresentado pelos dados descritos no Quadro 7. Salienta-se que as categorias organometálico e metal não são monitoradas para o PET.



Quadro 7 – Contaminantes modelos pela FDA monitorados para o PET.

Compostos	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Propriedades
Acetona	58,1	Cetona alifática	Volátil; Polar; Solúvel em água
Tolueno	92,1	Hidrocarbonetos aromáticos	Volátil; Apolar;
Clorobenzeno	112,6	Hidrocarbonetos aromáticos halogenados	Volátil; Média polaridade
Fenilciclohexano	160,3	Hidrocarbonetos aromáticos	Não volátil; Apolar;
Benzofenona	182,2	Cetona aromática	Não volátil; Polar
Estearato de metila	298,5	Éster alifático	Não volátil; Polar

Fonte: ROMÃO, SPINACÉ, PAOLI (2009), com adaptações.

NISTICÒ (2020) descreveu sobre a processabilidade do PET para produzir objetos ocós para embalagens de alimentos. Esse processo depende de diferentes parâmetros que podem influenciar na qualidade da processabilidade do polímero, sendo a temperatura de moldagem a questão principal. A alta processabilidade ocorre por meio da extrusão, termoformação, moldagem por compressão, moldagem por injeção e moldagem por sopro de estiramento.

Freire *et al.* (2008) citam que as comunidades científicas e legislativas demonstram interessadas em questões de aspectos de segurança alimentar e da saúde humana, a fim de buscar políticas de regulamentações de substâncias migrantes da embalagem com o produto final. Dada a importância de identificar e quantificar substâncias químicas de potencial toxicológico em embalagens, estudos para compreender a migração de compostos,

potencialmente contaminantes, baseiam-se na transferência de massa, tipos de alimentos acondicionados, condições de estocagem do produto e condições de uso da embalagem.

Estudos de Machado *et al.* (2014) correlacionando a elevada concentração de HPA's em cachaças acondicionadas em bombonas azuis de HPDE em relação às bebidas armazenadas em recipientes de vidro, mostraram que, em recipientes HDPE, houve uma predominância de HPA's de elevada massa molar, sendo eles considerados os mais tóxicos. Os autores concluíram, cientificamente, que o recipiente de plástico é um potencial fonte de HPA's em cachaças.

Posteriormente, Semanová *et al.* (2016), pesquisando aromas de linguiças defumadas, verificaram que a concentração de HPA's diminuiu durante 14 dias, quando o produto foi embalado em recipientes de polietileno de baixa densidade (LDPE). Provavelmente, isso ocorreu devido à migração de HPA's para LDPE, sendo que a diminuição da taxa pode estar relacionada com o tempo de interações e valores dos coeficientes de difusão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Uma medida de distribuição de HPA's entre LDPE é o coeficiente de distribuição, mostrando valores mais altos em uma ordem em comparação com os coeficientes para embalagens PET. O coeficiente de distribuição indica que, quanto maior o seu coeficiente, maior é a proporção de HPA's adsorvido pelo polímero. Os autores concluíram que o polietileno de baixa densidade mostrou ser melhor para fins de eliminação de HPA's, em comparação ao PET.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Obtenção de Amostra**

Foram obtidos na Engarrafadora Estiva, localizada no Distrito de Abreus, Alto Rio Doce, Minas Gerais (Brasil) cinco litros de cachaça recém-destilada. A amostra de cachaça foi acondicionada em um recipiente de vidro e encaminhada ao Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardentes (LAQA), do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), na cidade de Lavras, Minas Gerais, Brasil.

### 3.2 Preparação e Armazenamento

A amostra de cachaça foi envasada em cinco recipientes, sendo uma amostra armazenada em garrafa de vidro e quatro amostras em recipientes PET, com capacidade de 500 mL. Todas as amostras foram acondicionadas por um período de doze meses. As amostras foram codificadas e armazenadas nas seguintes condições:

Amostras	Códigos	Condições de armazenamento
1	ACL	Armazenada em embalagem PET virgem, em condições ambientais, temperatura variando de 18 a 25 °C, com luminosidade artificial.
2	ACG	Armazenada em embalagem PET virgem, em geladeira, temperatura variando de 6 a 10 °C.
3	ACS	Armazenada em embalagem PET virgem, no laboratório, em condição de incidência contínua de radiação solar.
4	ACE	Armazenada em embalagem PET virgem, no laboratório, em condição ao abrigo de luminosidade.
5	Vidro (Testemunha Padrão)	Armazenada em garrafa de vidro, em condições ambientes.

### 3.3 Análises

#### 3.3.1 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas conforme a Instrução Normativa nº 24, de 08/09/2005 do MAPA, atendendo às especificações estabelecidas (BRASIL, 2005). As análises realizadas foram: grau alcoólico, acidez volátil, aldeídos, ésteres, cobre e furfural. Todas as análises foram feitas em triplicatas.

### **3.3.1.1 Determinação do Grau Alcoólico**

O grau alcoólico das amostras foi analisado por densimetria utilizando um densímetro eletrônico DensiMat Gibertini, a uma temperatura de 20 °C. Os resultados foram expressos em porcentagem em volume (% v/v).

### **3.3.1.2 Determinação de Acidez Volátil**

A acidez volátil foi determinada por titulação volumétrica de neutralização. Inicialmente, os ácidos voláteis foram extraídos por destilação, empregando-se um destilador eletrônico Enochimico Gibertini. Posteriormente, foi titulado com hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em presença de fenolftaleína 1%. Os resultados foram obtidos em miligramas de ácido acético, por 100 mL de álcool anidro.

### **3.3.1.3 Determinação de Aldeídos**

A determinação de aldeídos foi realizada por métodos iodométricos, titulando-se o SO<sub>2</sub> que é formado por meio das reações envolvidas nesse tipo de análise. A quantidade de aldeídos presente nas amostras foi expressa em miligramas de aldeído acético, por 100 mL de álcool anidro.

### **3.3.1.4 Determinação de Ésteres**

A quantificação e determinação dos ésteres foi realizada por titulação dos ácidos carboxílicos obtidos pela transesterificação. A quantificação foi realizada a partir da hidrólise alcalina, seguida da titulação dos ácidos liberados com a solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A quantidade foi expressa em miligramas de acetato de etila, por 100 mL de álcool anidro.

### **3.3.1.5 Determinação de Cobre**

A quantificação do cobre foi realizada por medidas espectrofotométricas a 546 nm na região visível do espectro, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV 1601 PC. Foi comparado a valores de absorbância referentes a uma curva analítica construída utilizando sulfato de cobre como padrão primário. A quantidade foi expressa em mg L<sup>-1</sup>.

### 3.3.1.6 Determinação de Furfural

A quantificação do furfural foi realizada por meio da técnica espectrofotométrica na região visível do espectro, a um comprimento de onda de 520 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV 1601 PC. Foi comparado a valores de absorvância referentes a uma curva analítica construída a partir da diluição da solução padrão de etanol/furfural. A quantidade de furfural presente nas amostras foi expressa em miligramas por 100 mL de álcool anidro.

### 3.3.2 Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas conforme a IN n° 13, de 29/06/2005 e a IN n° 28, de 11/08/2014 do MAPA atendendo às especificações estabelecidas (BRASIL, 2005, 2014). As análises realizadas foram: álcool metílico, álcoois superiores, carbamato de etila. A identificação e a quantificação dos HPA's foram realizadas seguindo a metodologia de Souza *et al.* (2022), com modificações, por HPLC utilizando um DAD. Elas foram realizadas comparando os tempos de retenção de cada composto com os obtidos dos padrões puros dos HPA's, e as áreas dos picos das amostras, com as áreas da curva analítica, respectivamente. Todas as análises foram feitas em triplicatas.

#### 3.3.2.1 Determinação de Álcool Metílico e Álcoois Superiores

Para esta análise, utilizou a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, cromatógrafo gasoso Perkin Elmer (Clarus 580), autoamostrador com detector de ionização de chama e coluna DB-WAX (30 mm x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). A curva analítica foi preparada de uma solução de 4 g L<sup>-1</sup> em etanol 40%. O fluxo de análise foi de 1,4 mL por minuto, no modo Split 1:10. Os reagentes e os padrões utilizados foram todos de grau analítico, para cromatografia (VILELA *et al.*, 2007).

#### 3.3.2.2 Determinação de Carbamato de Etila (CE)

Seguindo as metodologias Machado *et al.* (2013) e Anjos *et al.* (2011), a determinação do CE foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), empregando um cromatógrafo da marca Shimadzu, equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-

M20A, degaseificador modelo DGU-20A3, interface modelo CBM-20A e injetor automático modelo SIL-10AF, com FLD de modelo RF-10AXL. As separações ocorreram em uma coluna Agilent – Zorbax Eclipse AAA (4,6 x 150 mm, 5µm) conectada a uma pré-coluna Agilent – Zorbax Eclipse AAA (4,6 x 12,5 mm, 5 µm). Os reagentes empregados foram: padrão de carbamato de etila, etanol, propanol, hexano, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, metanol, ácido acético glacial, acetato de sódio, acetonitrila, água ultrapura Milli-Q e 9-xantidrol. Todos os reagentes foram de grau HPLC.

### **3.3.2.3 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's)**

A determinação dos HPA's foi realizada segundo Souza *et al.* (2022), via HPLC, com detector arranjos de diodos (DAD). Para as separações, foi utilizada uma coluna de fase reversa (C18) polimérica da marca Agilent HX891706 (4,6 x 250 mm, 5µm) conectada a uma pré-coluna Agilent HX891706 (4,6 x 12,5 mm, 5 µm). Devido à baixa concentração do analito, foi realizada uma etapa de pré-concentração da amostra, e o processo de extração foi por meio da técnica de extração em fase sólida (SPE), utilizando Manifold coletor Sampli Q12 Agilent, em que amostras passaram por cartuchos (ODS-5 Octadecyl; 18% EC - Whatman) de 500 mg/6mL. A ativação da fase sólida foi via soluções de diclorometano, metanol, água Milli-Q, amostra, acetonitrila e acetato de etila. O extrato foi concentrado em rotavapor Buchi R-114 a 50 °C. Os solventes utilizados como fase móvel foram: água (solvente A) e acetonitrila (solvente B). O comprimento de onda utilizado foi de 254 nm, fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20 µL. Os padrões de HPA's foram de pureza analítica da marca Merck e Sigma-Aldrich. Utilizou-se os padrões de naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, acefenantileno e benzo[a]pireno.

## **3.4 Análise Estatística**

### **3.4.1 Análise de Variância**

Os dados foram submetidos à análise de variância, e as médias, comparadas pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%, utilizando o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

### **3.4.2 Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)**

A compreensão da similaridade entre as amostras de HPA's e para interligar as amostras por associações às condições de acondicionamento foi utilizada a análise de PCA e HCA, respectivamente. As médias foram centradas utilizando o programa STATISTICA (STATSOFT, INC, 2011).

## **3.5 Análise do Polímero**

### **3.5.1 Amostra**

As amostras dos polímeros foram coletadas dos recipientes PET, sendo codificadas e armazenadas nas diferentes condições, sendo ACL, ACG, ACS e ACE, além da separação da amostra denominada de Controle, codificada em C, garrafa PET virgem de capacidade de 500 mL, mantida no laboratório em condições ambientes. As amostras foram encaminhadas à Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), na cidade de Lavras, Minas Gerais, Brasil.

### **3.5.2 Análises**

#### **3.5.2.1 Análise de Termogravimetria (TGA)**

A análise foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Silva, Wiebeck (2022), com modificações. O módulo termogravimétrico foi realizado por um analisador termogravimétrico, com um sistema registrador (TA-60WS). O equipamento é constituído de balança, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno (DTG-60A/60AH), controlador de fluxo e atmosfera do forno (FC-60A). As amostras foram aquecidas em um cadinho de alumina, com uma vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> e gradiente de temperatura entre 25 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob um fluxo contínuo de nitrogênio (N<sub>2</sub>). A análise foi feita por meio de uma curva TGA em porcentagem de perda de massa e DTA.

### 3.5.2.2 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise foi realizada de acordo com Sorolla-Rosário *et al.* (2022), com modificações. O equipamento é constituído de forno, suporte de amostra e sensor de temperatura e programador de temperatura do forno (DSC-60A), sistema registrador (TA-60WS) e controlador de fluxo e atmosfera do forno (FC-60A). O sistema opera em dois ciclos: no primeiro ciclo, ocorre um aquecimento em um gradiente de temperatura de 25 °C a 300 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> e um de resfriamento operando de 300 °C a 25 °C na mesma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> em N<sub>2</sub>. No segundo ciclo, a amostra é aquecida de 25 °C a 300 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>. A análise foi realizada por meio de uma curva DSC. A equação de cálculo ΔH é dada em:

$$\Delta_f H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

### 3.5.2.3 Análise no Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise IV foi realizada de acordo com a metodologia de Silva, Wiebeck (2022), com modificações. A análise de espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR, com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45°, com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup> em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises Físico-Químicas

Os resultados das análises físico-químicas da cachaça armazenada em recipiente de vidro e em embalagens PET submetidas a diferentes condições de armazenamento no laboratório (ACL), na geladeira (ACG), no laboratório, sob a incidência contínua de radiação solar (ACS) e no laboratório ao abrigo de luz (ACE), estão descritos nas Tabelas 1 e 2 para os congêneres e contaminantes, respectivamente.



De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, observa-se que todas as amostras podem ser classificadas como cachaça, pois as graduações alcoólicas estão entre 38% a 48% v/v de álcool anidro a 20 °C, conforme a definição (BRASIL, 2005). A amostra testemunha padrão (Vidro) apresentou-se dentro dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira. Ao analisar as amostras acondicionadas em PET, pode-se perceber que, por análise estatística, as amostras ACG e ACS não diferenciam significativamente entre si e entre a amostra testemunha padrão, enquanto as amostras ACL e ACE não apresentam diferença significativa entre si e nem quando comparadas com a testemunha padrão. A amostra ACS apresentou resultado de 43,93 ( $\pm 0,09$ )% v/v a 20 °C, o que difere significativamente das amostras ACL e ACE, com resultados de 44,58 ( $\pm 0,04$ )% e 44,48 ( $\pm 0,03$ )% v/v a 20 °C, respectivamente.

Zhu, Guillemat, Vitrac (2019) relataram que o grau alcoólico pode ser afetado pela transferência de massa da água e etanol. A redução da vida útil das bebidas armazenadas em embalagens PET é causada principalmente pela transferência de massa, em teor de água, problemas de migração, oxidação e pela perda de aroma. A perda de aroma é associada à sorção reversível nas paredes e que domina sobre a perda de massa por permeação, prevendo transferência por difusão ou sorção no polímero nas etapas de transporte, varejo e armazenamento. Ainda dissertam que o problema de transferência de massa entre uma bebida alcoólica e o ambiente circundante dependem de fatores, como erros de enchimento de volume, massa da garrafa PET, evaporação do etanol antes da vedação e vazamentos nas tampas dos recipientes. Corroborando, Santiago *et al.* (2020) discorrem que a concentração alcoólica pode ser afetada por meio de não conformidades na vedação dos recipientes utilizados, podendo-se inferir que a evaporação diminui o teor alcoólico da ACS em relação às amostras ACL e ACE.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos dos congêneres.

Amostras	Grau Alcoólico (%v/v a 20 °C)	Aldeídos (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Furfural (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Acidez Volátil (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Ésteres (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Álcoois Superiores (Propílico, Isobutílico e Isoamílico) (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)
ACL	44,58 (± 0,04) <sup>a</sup>	24,77 (± 0,02) <sup>b</sup>	0,24 (± 0,03) <sup>b</sup>	164,94 (± 0,15) <sup>c</sup>	107,41 (± 0,87) <sup>a</sup>	261,74 <sup>b</sup>
ACG	44,26 (± 0,09) <sup>ab</sup>	23,71 (± 0,20) <sup>c</sup>	0,37 (± 0,01) <sup>a</sup>	225,97 (± 0,43) <sup>a</sup>	95,53 (± 0,18) <sup>b</sup>	264,20 <sup>b</sup>
ACS	43,93 (± 0,09) <sup>b</sup>	27,65 (± 0,06) <sup>a</sup>	ND	194,16 (± 0,40) <sup>b</sup>	75,61 (± 0,83) <sup>d</sup>	262,81 <sup>b</sup>
ACE	44,48 (± 0,03) <sup>a</sup>	25,58 (± 0,23) <sup>b</sup>	0,36 (± 0,01) <sup>a</sup>	195,09 (± 0,15) <sup>b</sup>	105,73 (± 1,05) <sup>a</sup>	282,81 <sup>a</sup>
Vidro	44,25 (± 0,09) <sup>ab</sup>	25,52 (± 0,20) <sup>b</sup>	ND	126,57 (± 0,25) <sup>d</sup>	86,29 (± 0,17) <sup>c</sup>	289,59 <sup>a</sup>

Legenda: ACL – Amostra acondicionada em PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra acondicionada em PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra acondicionada em PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra acondicionada em PET ao abrigo de luz. Vidro – Amostra acondicionada em recipiente de vidro sob condição ambiente. ND – Não detectado. O termo “a.a.” – álcool anidro. a, b, c e d = nível de confiança de 95%.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos de contaminantes.

Amostras	Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	Álcool Metílico (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Álcool Butílico (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Álcool <i>sec</i> -Butílico (mg 100 mL <sup>-1</sup> a.a.)	Carbamato de Etila (µg L <sup>-1</sup> )
ACL	0,65 (± 0,03) <sup>a</sup>	ND	1,03 (± 0,02) <sup>a</sup>	7,14 (± 0,55) <sup>a</sup>	ND
ACG	0,62 (± 0,01) <sup>a</sup>	ND	1,09 (± 0,07) <sup>a</sup>	7,44 (± 0,20) <sup>a</sup>	ND
ACS	0,60 (± 0,02) <sup>a</sup>	ND	1,12 (± 0,02) <sup>a</sup>	5,35 (± 0,01) <sup>a</sup>	ND
ACE	0,59 (± 0,00) <sup>a</sup>	ND	0,64 (± 0,11) <sup>b</sup>	5,73 (± 0,96) <sup>a</sup>	ND
Vidro	0,66 (± 0,01) <sup>a</sup>	ND	1,08 (± 0,06) <sup>a</sup>	8,16 (± 0,66) <sup>a</sup>	ND

Legenda: ACL – Amostra acondicionada em PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra acondicionada em PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra acondicionada em PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra acondicionada em PET ao abrigo de luz. Vidro – Amostra acondicionada em recipiente de vidro sob condição ambiente. ND – Não detectado. O termo “a.a.” – álcool anidro. a e b = nível de confiança de 95%.

Os aldeídos são compostos que dão importância sensorial à bebida e estão relacionados com a viscosidade e os atributos aromáticos. São quantificados pela concentração de acetaldeído. Na quantificação de aldeídos, assim como na amostra testemunha padrão, todas as amostras encontram-se dentro da Legislação Brasileira, correspondendo a 30,0 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (BRASIL, 2005).

Em comparação entre as amostras, a amostra ACS apresentou diferença significativa em sua concentração em relação às demais amostras, resultando na maior concentração com 27,65 ( $\pm 0,06$ ) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. As amostras ACL com 24,77 ( $\pm 0,02$ ), ACE com 25,58 ( $\pm 0,23$ ) e testemunha padrão com 25,52 ( $\pm 0,20$ ) não apresentaram diferença significativa entre si, mas a amostra ACG, com 23,71 ( $\pm 0,20$ ), diferenciou estatisticamente de todas as amostras, apresentando menor concentração.

Welle, Franz (2012) já haviam previsto a migração de constituintes plásticos ou impurezas de materiais de embalagem para alimentos, mas não descreveram os coeficientes de difusão em PET. Isso porque, segundo os autores, ele é influenciado pela massa molar do migrante e a temperatura. A taxa de migração é influenciada pela temperatura de armazenamento, à medida que o equilíbrio entre o headspace da embalagem e do alimento é reestabelecido. Maiores taxas de migração são causadas por elevadas temperaturas.

O aumento na concentração de aldeídos ocorrido na amostra ACS em relação à amostra testemunha padrão, pode estar relacionado à decomposição de polímeros da embalagem PET. Os compostos carbonílicos migrantes mais relevantes encontrados em garrafas PET são os aldeídos, como acetaldeído e formaldeído, que podem ser formados como subprodutos da degradação térmica na fase de policondensação e processamento em fusão. Um dos fatores mais influentes que afetam a migração de aldeídos é a exposição UV e, a partir de uma temperatura de armazenamento de 20 °C, há um aumento da migração de aldeídos. Em temperaturas acima de 40 °C, a migração de acetaldeído aumenta significativamente (GERASSIMIDOU *et al.*, 2022). De acordo com Schmid, Welle (2020), o acetaldeído é gerado durante a fusão do polímero durante a fabricação do PET em elevadas temperaturas.

Gerassimidou *et al.* (2022) relatam que a migração de acetaldeído em água engarrafada em PET resulta em odor indesejável e sabor desagradável, descrito como frutado e plástico. Demirel *et al.* (2021) completam a discussão quando descrevem que a temperatura causa sobre o PET um efeito tóxico devido à degradação do ácido isoftálico (IPA), acetaldeído e etilenoglicol, podendo gerar compostos voláteis.

O acetaldeído é altamente reativo e tem influência na maturação da bebida porque, à medida que transcorre o tempo para o descanso da cachaça, sua concentração diminui. Os aldeídos, quando oxidados, levam à formação de ácidos. A diminuição na concentração na amostra ACG pode estar relacionada à oxidação dos aldeídos a ácidos, corroborando com a discussão do resultado do parâmetro acidez volátil, pois a amostra ACG apresenta maior concentração de acidez, com  $225,97 (\pm 0,43)$  mg  $100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro (SANTOS *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2020; CARDOSO *et al.*, 2022).

As concentrações de furfural foram baixas em todas as amostras, não sendo detectado na amostra testemunha padrão e na amostra ACS, estando dentro do limite permitido pela Legislação Brasileira,  $5,0 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro, segundo Brasil (2005). Comparando-se as amostras, observa-se que a amostra ACL, de concentração  $0,24 (\pm 0,03)$ , apresenta diferença significativa em relação às amostras ACG e ACE, de concentrações  $0,37 (\pm 0,01)$  e  $0,36 (\pm 0,01)$ , respectivamente. Essas últimas não apresentam diferença significativa entre si, apresentando maiores concentrações em relação às demais amostras. Bortoletto, Alcarde (2013) citam que a fragmentação da cadeia carbônica do furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) podem formar compostos, como ácido acético e diacetil, corroborando com o resultado do parâmetro de acidez volátil sobre a amostra ACG, apresentando maior concentração ácida, com  $225,97 (\pm 0,43)$  mg  $100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro.

Mehrotra, Rai, Sharma (2022), estudando o armazenamento de bebidas não alcoólicas, descrevem que o armazenamento inadequado pode induzir a reação de Maillard, degradando açúcares, formando o furfural e o 5-HMF. As reações de deterioração são aceleradas durante o processamento e armazenamento em elevadas temperaturas. A degradação térmica dos açúcares hexose, como glicose e frutose, resulta na formação de compostos furanos como produtos intermediários da reação de Maillard.

Em relação à acidez volátil, as amostras armazenadas em PET apresentaram valores acima do limite permitido pela legislação e todas as amostras acondicionadas em embalagem PET apresentaram aumento na concentração de ácidos, em relação à amostra testemunha padrão, que apresentou o menor teor ácido, com  $126,57 (\pm 0,25)$  mg  $100 \text{ mL}^{-1}$  de álcool anidro. Esses dados corroboram com aqueles apresentados por Holanda e colaboradores (2015) sobre avaliação da influência das embalagens de vidro e PET na qualidade da aguardente de algaroba, relatando que a amostra armazenada em embalagem de vidro permitiu valores elevados de pH e menores valores de acidez. Matias-Guiu *et al.* (2020) citam que, em temperaturas mais elevadas, ocorre uma redução nos compostos voláteis, como no teor de ácidos.

A elevada concentração ácida pode estar relacionada à oxidação do álcool como demonstra no resultado da amostra ACG, resultando em maior concentração ácida com 225,97 ( $\pm 0,43$ ) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, avaliada estatisticamente. Níveis elevados de ácidos no destilado são indesejáveis porque causam rejeição pelo consumidor, por conter cheiro e sabor desagradáveis (CARDOSO *et al.*, 2022).

Ferreira e outros (2020), pesquisando fermentados alcoólico de maracujá-do-mato durante o armazenamento, relataram que valores elevados de acidez podem estar associados ao processamento e armazenamento da bebida, bem como as boas condições da embalagem utilizada. Isso pode ocorrer pelo fato de os componentes serem alterados em função da temperatura, embalagens, incidência de luz, assim como fatores enzimáticos e não enzimáticos. Esses autores comentaram sobre o uso de tampas rosqueadas e tampas de borracha, que podem permitir trocas gasosas com o meio ambiente, favorecendo a entrada do oxigênio no sistema, aumentando, assim, o teor de acidez volátil.

Safae, Sedaghat, Sharif (2022), sobre o efeito do material de embalagem e concentração de oxigênio na qualidade do produto alimentício durante o armazenamento, descrevem que fatores como o tipo de embalagem, concentração de oxigênio e tempo de armazenamento, assim como a interação entre o tipo de embalagem e a taxa de oxigênio durante o armazenamento, afetam a acidez. A concentração de oxigênio no interior da embalagem afeta a absorção de umidade das amostras, e o aumento do teor de umidade acelera as reações de oxidação.

As amostras que apresentaram maiores concentrações de ésteres em relação ao valor da bebida testemunha padrão foram ACE, com 105,73 ( $\pm 1,05$ ) e ACL, com 107,41 ( $\pm 0,87$ ) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. Esses resultados diferem estatisticamente das outras amostras, mas são significativamente iguais entre si. A amostra ACS mostrou menor teor de ésteres em sua composição com 75,61 ( $\pm 0,83$ ) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. Arena *et al.* (2021) relataram que o aroma e sabor em bebidas alcoólicas se deterioram facilmente por processos oxidativos induzidos pela luz, por meio de processos de auto-oxidação fotolítica correspondendo à produção de radicais durante a exposição à luz UV, assim como pela oxidação fotossensibilizada na presença de fotossensibilizadores e luz ultravioleta ou visível.

Matias-Guiu *et al.* (2020) descreveram sobre compostos aromáticos em aguardentes de frutas sob diferentes condições de armazenamento. Relataram que os efeitos da interação tempo e temperatura reduzem a concentração de ésteres etílicos em elevada temperatura. Seus resultados foram comparados com pesquisas sobre vinhos, embora a composição química das bebidas fermentadas diferem das bebidas destiladas. Citam que, dentre os vinhos, os ésteres etílicos são mais sensíveis e suscetíveis às condições de temperatura em relação aos outros

componentes voláteis. Em altas temperaturas, cerca de 45 °C, há uma diminuição em quase todos os compostos voláteis, principalmente dos ésteres etílicos, álcoois e ácidos.

A variação de ésteres, segundo Tábua *et al.* (2020), decorre bioquimicamente do meio intracelular por metabolismo secundário de cepas de leveduras durante o processo fermentativo, fermentação enzimática envolvendo a síntese ou degradação de ácidos monocarboxílicos de cadeia longa ou por via reações de esterificação entre o etanol e ácido acético, que ocorrem durante o armazenamento ou envelhecimento. A quantidade de ésteres depende da concentração dos álcoois e dos radicais acil-CoA envolvidos no metabolismo. Devido à concentração de álcoois superiores desejáveis, como os álcoois isoamílico, propílico e isobutílico, de a amostra ACE ser o mais elevado pode explicar o elevado teor de ésteres nessa amostra.

Em relação aos álcoois superiores, todas as amostras estavam de acordo com a Legislação Brasileira, que é de 360,0 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro (BRASIL, 2005). Observa-se uma queda nos valores em relação à amostra testemunha padrão, que foi de 289,59 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. As amostras ACL, ACG e ACS não apresentaram diferença significativa entre si, apresentando valores de 261,74, 264,20 e 262,81 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, respectivamente; porém, diferiram estatisticamente das amostras ACE, de concentração 282,81 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro e da testemunha padrão, com 289,59 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro. Ambas são estatisticamente iguais entre si, apresentando as maiores concentrações da soma de álcool isobutílico, propílico e isoamílico. Esses álcoois são os principais componentes secundários e são provenientes do processo oxidativo ou por transformações de aminoácidos durante a fermentação, podendo ser via degradação do açúcar, em que o cetoácido envolvido é descarboxilado a aldeído, com posterior redução a álcool superior. Álcoois com até cinco átomos de carbono contribuem para o aroma característico da bebida; porém, com o aumento da cadeia carbônica, há perda na qualidade do destilado, acrescentando característica oleosa, interferindo negativamente (SANTOS *et al.*, 2019; CARDOSO, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Segundo Cardoso (2020), o teor de álcoois superiores na bebida deve ser proporcional aos teores de ésteres, porque em desejáveis quantidades, são responsáveis pelo aroma e sabor da bebida. Essa proporcionalidade vai ao encontro dos resultados da amostra ACE, apresentando elevada concentrações de ésteres e álcoois superiores, comparando com as demais amostras.

Analisando os dados da Tabela 2, percebe-se que os contaminantes álcool butílico e álcool *sec*-butílico apresentaram concentrações em todas as amostras em concordância com a legislação que é de 3,0 e 10,0 mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, respectivamente (BRASIL, 2005). Esses resultados mostram-se positivos devido esses álcoois possuírem toxicidade relativamente

altas causando dores de cabeça, irritação nasal e nos olhos quando em contato com humanos. Em bebidas alcoólicas, esses álcoois podem estar relacionados com a cepa de leveduras por contaminação pela bactéria *Clostridium acetobutylicum*, altas temperaturas e pH muito ácido na etapa de fermentação, bem como a presença de compostos nitrogenados e certos aminoácidos, além da utilização de cana estocada e armazenadas perto de estábulos (SANTIAGO *et al.*, 2020; CARDOSO, 2020).

Diante dos resultados obtidos para o álcool *sec*-butílico, todas as amostras mostraram resultados iguais entre si, avaliado estatisticamente. Já as amostras ACL, ACG, ACS e testemunha padrão mostraram ser significativamente iguais entre si, para o composto álcool butílico, apresentando concentrações de 1,03 ( $\pm$  0,02), 1,09 ( $\pm$  0,07), 1,12 ( $\pm$  0,02) e 1,08 ( $\pm$  0,06) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro, mas diferem da amostra ACE, apresentando menor concentração de 0,64 ( $\pm$  0,11) mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro.

O contaminante álcool metílico não foi detectado em nenhuma amostra acondicionada em PET sob as condições de armazenamento, bem como na amostra testemunha padrão. Esse resultado é considerado positivo na qualidade da bebida, porque esse composto apresenta toxicidade aos seres humanos. Ele é formado pela degradação de um polissacarídeo encontrado no bagaço da cana-de-açúcar, denominado pectina, composto por moléculas de ácido galacturônico que apresentam fragmentos de metanol, sendo liberados por enzimas no processo fermentativo. A contaminação ocorre pela ingestão de metanol que é oxidado a ácido fórmico e depois CO<sub>2</sub> causando acidose grave reduzindo o pH do sangue, comprometendo o sistema respiratório e podendo levar à morte (CARDOSO, 2020).

Um dos contaminantes encontrados na bebida e largamente estudado é o carbamato de etila. Como resultado, no trabalho em estudo, não foi possível comparar as amostras porque as concentrações encontradas do contaminante foram mais baixas do que a concentração detectada pelo HPLC. Esses resultados são positivos porque o CE é um composto que apresenta toxicidade ao ser humano, por ser um carcinógeno. Sua presença na cachaça pode ocorrer por meio da reação do etanol com grupos cianetos originados da decomposição de glicosídeos cianogênicos presentes na matéria-prima. Cravo *et al.* (2019), estudando a correlação entre o glicosídeo cianogênico Dhurrin em cinco variedades de cana, observaram que amostras de cachaça apresentaram concentrações inferiores ao do limite estabelecido pela legislação, que é de 210 µg L<sup>-1</sup> e inferiram que a variedade de cana é um fator primordial na formação do carbamato de etila na bebida.

Entre os contaminantes inorgânicos, o cobre é o mais encontrado. Estatisticamente, a concentração de cobre nas amostras não diferem entre si. Todos os resultados estavam de

acordo com a Legislação Brasileira,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , atendendo ainda aos padrões internacionais de qualidade de bebidas destiladas, limitando o teor de cobre em no máximo  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Para os pesquisadores Vilela *et al.* (2021), esse metal contribui positivamente para o aroma da cachaça, eliminando odores desagradáveis, como a presença de compostos sulfurados, mas em elevadas concentrações, apresenta toxicidade ao organismo.

Duarte *et al.* (2012) estudaram aguardente de cana envelhecida submetida à filtração com filtro de carvão ativado e mostraram que esse filtro foi eficiente na redução de cobre e furfural no destilado, mas mostrou-se ineficiente porque o meio filtrante reteve compostos que dão características sensoriais para a bebida, como os ésteres. Duarte *et al.* (2014) descrevem a remoção de cobre em cachaça usando argilas e apresentaram como resultados uma porcentagem eficiente, acima de 73%. Entretanto, o uso de argilas como adsorventes de cobre também afetam a qualidade do destilado.

Barbosa *et al.* (2022b), estudando a remoção de cobre em cachaça, mostraram que fibras de coco foram eficientes na remoção, apresentando bons resultados como adsorventes de cobre na cachaça. A fibra de coco possui quantidades elevadas de celulose e lignina, podendo favorecer o processo de adsorção, além da redução na interação com outros compostos, como os congêneres.

## 4.2 Identificação e Quantificação de HPA's

Os resultados da análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos da cachaça armazenada em recipiente de vidro e em diferentes condições de armazenamento estão descritos na Tabela 3.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, o composto antraceno não foi detectado em nenhuma amostra de cachaça, ou suas concentrações estavam abaixo do limite de detecção, corroborando com aqueles valores encontrados por Bettin e Franco (2005), ao relatarem sobre a não detecção do antraceno em aguardentes produzidas com cana não queimada. O naftaleno foi detectado apenas na amostra testemunha padrão, apresentando uma concentração de  $0,43 (\pm 0,01) \mu\text{g L}^{-1}$ . Esse composto mostra-se concentração inferior ao permitido pela Legislação Escocesa, de concentração máxima de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Essa concentração do naftaleno é inferior à concentração encontrada por Will *et al.* (2018), que foi de 0,65 a  $2,21 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os autores relataram que o naftaleno foi o HPA encontrado com maior frequência nas cachaças analisadas. Mas, ao correlacionar com amostras de bebidas destiladas, como vodka, whisky, rum e gin analisadas por Rascón, Azzouz, Ballesteros (2019), os resultados mostraram



que o antraceno e o naftaleno foram detectados em todas as amostras na concentrações de 0,025 a 3,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

O composto fenantreno foi detectado apenas na amostra testemunha padrão, apresentando uma concentração de 0,64 ( $\pm 0,01$ )  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Nas amostras acondicionadas em embalagens PET, esse composto apresentou concentrações abaixo do limite de detecção e quantificação. Pela Legislação Escocesa, o teor máximo permitido é de 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , concordando com Machado *et al.* (2014), ao observarem a presença de fenantreno em amostras acondicionadas em vidro e baixas concentrações nas cachaças acondicionadas em polietileno de alta densidade.

Nas amostras testemunha padrão e ACL, o pireno foi detectado e quantificado, apresentando-se em concentração de 0,33 ( $\pm 0,01$ ) e 1,48 ( $\pm 0,17$ )  $\mu\text{g L}^{-1}$  dentro do limite permitido pela Legislação Escocesa, que é de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Comparando as concentrações dessas amostras, pode-se perceber que a amostra ACL apresenta-se um menor teor do pireno, podendo inferir que a embalagem polimérica pode ter adsorvido esse composto.

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) identificou o benzo[a]pireno (BaP) como um possível carcinógeno para humanos. Sendo assim, o Comitê Científico de Alimentos (SCF) da Comissão Européia, no ano de 2002, concluiu que o BaP poderia ser usado como um marcador para o efeito cancerígeno (CARUSO, ALABURDA, 2008; RIACHI *et al.*, 2014). Analisando os dados da Tabela 3, observa-se que, na amostra ACS, foi encontrada uma concentração acima do limite de detecção e quantificação, de 2,05 ( $\pm 0,13$ )  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Essa concentração não atende à Legislação da União Europeia para o benzo[a]pireno, de concentração máxima de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Alemu, Getahun (2020) descreveram sobre a associação de substâncias genotóxicas em amostras de água mineral engarrafadas em PET expostas à radiação solar prolongada. Os autores correlacionaram a geração de substâncias genotóxicas em embalagens plásticas, devido à lixiviação de fotoprodutos do material polimérico da embalagem.

Tabela 3 – Resultados da análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )											Somatório de HPA totais
Amostras	Naftaleno	Acenaftleno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Acefenantileno	Benzo[a]pireno	
ACL	<LQ	0,28 ( $\pm 0,05$ ) <sup>b</sup>	1,7 ( $\pm 0,06$ ) <sup>ab</sup>	<LD	<LD	0,89 ( $\pm 0,02$ ) <sup>c</sup>	0,33 ( $\pm 0,01$ ) <sup>b</sup>	1,62 ( $\pm 0,02$ ) <sup>a</sup>	3,00 ( $\pm 0,01$ ) <sup>a</sup>	1,27 ( $\pm 0,04$ ) <sup>b</sup>	9,09
ACG	<LD	0,31 ( $\pm 0,05$ ) <sup>b</sup>	1,79 ( $\pm 0,01$ ) <sup>ab</sup>	<LQ	<LD	9,96 ( $\pm 0,08$ ) <sup>a</sup>	<LD	<LD	1,70 ( $\pm 0,00$ ) <sup>d</sup>	<LD	13,76
ACS	<LD	0,53 ( $\pm 0,06$ ) <sup>a</sup>	1,65 ( $\pm 0,01$ ) <sup>b</sup>	<LD	<LD	0,54 ( $\pm 0,04$ ) <sup>d</sup>	<LD	<LQ	2,24 ( $\pm 0,02$ ) <sup>c</sup>	2,05 ( $\pm 0,13$ ) <sup>a</sup>	7,01
ACE	<LQ	<LQ	1,24 ( $\pm 0,00$ ) <sup>c</sup>	<LD	<LD	1,19 ( $\pm 0,02$ ) <sup>b</sup>	<LD	<LD	1,65 ( $\pm 0,03$ ) <sup>e</sup>	<LD	4,07
Vidro	0,43 ( $\pm 0,01$ ) <sup>a</sup>	0,67 ( $\pm 0,00$ ) <sup>a</sup>	1,93 ( $\pm 0,13$ ) <sup>a</sup>	0,64 ( $\pm 0,01$ ) <sup>a</sup>	<LD	0,85 ( $\pm 0,08$ ) <sup>c</sup>	1,48 ( $\pm 0,17$ ) <sup>a</sup>	<LD	2,32 ( $\pm 0,01$ ) <sup>b</sup>	<LD	8,32
LD	0,06	0,08	0,19	0,11	0,16	0,07	0,08	0,13	0,09	0,17	
LQ	0,21	0,27	0,62	36	0,54	0,24	0,27	0,45	0,29	0,57	

Legenda: ACL – Amostra acondicionada em PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra acondicionada em PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra acondicionada em PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra acondicionada em PET ao abrigo de luz. B – Amostra acondicionada em recipiente de vidro sob condição ambiente. LD - Limite de detecção. LQ - Limite de quantificação. a, b, c, d e e = nível de confiança de 95%.

Corroborando, Orodu (2021) relata sobre a migração e degradação por compostos voláteis em água engarrafada em embalagem de poli(tereftalato) de etileno. O resultado mostra a presença de cinquenta e três componentes diferentes, incluindo ftalatos, ésteres, hidrocarbonetos saturados, amidas e outros compostos voláteis solúveis em água. Ainda descrevem que água engarrafada em embalagem plástica exposta ao calor acima da temperatura ambiente pode conter substâncias cancerígenas, como no calor do sol, que deteriora o polímero, liberando substâncias usadas na fabricação de embalagens de polietileno. Ainda cita que garrafa de água após exposição a condições extremas, como fator de elevada temperatura e radiação UV, pode acelerar a possível migração de substâncias como bisfenol A, além de influenciar na taxa e na magnitude da lixiviação de compostos orgânicos e inorgânicos contidos em garrafas PET. Exposição à luz solar e temperatura de armazenamento podem causar alterações nas propriedades físico-químicas da água acondicionada em garrafa plástica.

Montuori *et al.* (2008) trabalharam com água engarrafada em PET e relatam a presença de ácido ftálico na amostra. Os resultados apresentaram concentrações elevadas de ftalatos, cerca de 20 vezes maiores, em comparação com água engarrafada em recipientes de vidro.

A amostra ACL também apresentou uma concentração elevada de BaP, com teor de  $1,27 (\pm 0,04) \mu\text{g L}^{-1}$ , em comparação com as amostras da testemunha padrão, ACE e ACG, as quais apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção. Entretanto, a amostra ACL apresentou valor dentro do limite máximo da concentração para alimentos exigido pela Legislação Europeia, que é de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Sampaio *et al.* (2021) relataram que não há Legislação do MAPA para este composto. Entretanto, há portarias e resoluções normativas como da ANVISA para o BaP em água envasada com valor de  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) com limite legal de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  na água potável sob os Regulamentos Nacionais de Água Potável Primária (ANVISA, 2003, 2005, 2007). Com relação ao teor de BaP estabelecido pela ANVISA para águas envasadas, as amostras ACL e ACS apresentaram teor superior ao limite máximo permitido.

Em 2008, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) concluiu que o benzo[a]antraceno também deveria ser considerado um marcador de HPA's nos alimentos (CARUSO, ALABURDA, 2008; RIACHI *et al.*, 2014). Este composto foi detectado, porém não quantificado na amostra ACS. Na amostra ACL apresentou como resultado uma concentração de  $1,62 (\pm 0,02) \mu\text{g L}^{-1}$ . As amostras testemunha padrão, ACE e ACG obtiveram concentrações abaixo do limite de detecção. Sobre esses compostos, Will *et al.* (2018) relatam que tanto o benzo[a]pireno quanto o benzo[a]antraceno não foram detectados nas amostras de cachaças analisadas.

Todas as amostras atenderam à Legislação Escocesa, para o composto acenaftleno, cuja concentração máxima permitida é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Observa-se que, na amostra ACE, foi detectada um resultado abaixo do limite de quantificação. As amostras testemunha padrão e ACS, de concentração de  $0,67 (\pm 0,00)$  e  $0,53 (\pm 0,06) \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, não apresentaram diferença significativa entre si. Porém, diferiram das amostras ACL e ACG, que apresentaram concentração de  $0,28 (\pm 0,05)$  e  $0,31 (\pm 0,05) \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, sendo estatisticamente iguais entre si. Estas mostram uma concentração inferior à encontrada nas amostras ACS e testemunha padrão.

O composto fluoreno foi detectado e quantificado em todas as amostras. Os resultados das amostras testemunha padrão, ACG e ACL não apresentaram diferença significativa entre si, de concentração  $1,93 (\pm 0,13)$ ,  $1,79 (\pm 0,01)$  e  $1,70 (\pm 0,06) \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, a amostra ACS, de concentração  $1,65 (\pm 0,01) \mu\text{g L}^{-1}$ , também não diferiu estatisticamente das amostras ACL e ACG. Todas as amostras acondicionadas em embalagem PET apresentaram resultados com valores inferiores ao da amostra em recipiente de vidro. A amostra que apresenta menor concentração, de  $1,24 (\pm 0,00) \mu\text{g L}^{-1}$ , é a ACE, podendo inferir que a ausência de luminosidade e a embalagem PET são fatores de redução na formação desse composto. No entanto, todas as amostras apresentaram concentração superior à da legislação. A Legislação Escocesa determina concentração máxima desse composto até  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . As concentrações encontradas neste trabalho são superiores às encontradas por Bettin e Franco (2005) para a aguardente produzida com cana não queimada e inferiores às encontradas com cana queimada. Esses autores não encontraram fluoreno em aguardente produzida com cana não queimada e um teor médio desse composto para aguardente produzida com cana queimada, sendo de  $3,45 \mu\text{g L}^{-1}$ . Souza *et al.* (2022) descrevem que o fluoreno estava acima do limite permitido pela legislação para embalagem PET, após o período de 4 meses de armazenamento.

O fluoranteno foi detectado e quantificado em todas as amostras com valores superiores aos encontrados por Galinaro e Franco (2009). Esses autores quantificaram HPA's em algumas bebidas alcoólicas como na cachaça, obtendo concentração média de  $0,667 \mu\text{g L}^{-1}$ . O fluoranteno apresenta-se em maior concentração para a amostra ACG, com  $9,96 (\pm 0,08) \mu\text{g L}^{-1}$ , e não atende ao limite estabelecido pela Legislação Escocesa, de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Diante desse resultado, pode-se inferir que cachaça acondicionada em embalagem PET sob baixa temperatura pode contribuir para aumentar o teor desse HPA, além da ausência de luminosidade, pois as amostras ACG e ACE apresentaram concentrações mais elevadas em relação às demais amostras, com teor de  $9,96 (\pm 0,08)$  e  $1,19 (\pm 0,02) \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Diante dos dados expostos na Tabela 3, todas as amostras apresentaram diferença significativa entre si, e a maior concentração de todos os HPA's identificados e quantificados foi do acefenantileno, contradizendo com os resultados mostrados por Souza *et al.* (2022). Estes autores apresentaram valores não detectáveis ou em baixas concentrações referente ao composto acefenantileno. O resultado de maior impacto nesta pesquisa foi da amostra ACL, com  $3,0 (\pm 0,01) \mu\text{g L}^{-1}$ , seguida da amostra testemunha padrão, com  $2,32 (\pm 0,01) \mu\text{g L}^{-1}$  e, por fim, a amostra ACS, com  $2,24 (\pm 0,02) \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, infere-se que a incidência de luminosidade pode aumentar esse composto na cachaça. Certas condições de armazenamento podem diminuir a migração de HPA's da embalagem de poliestireno. O tempo de contato e a baixa temperatura na condição de armazenamento podem reduzir o valor da migração, podendo explicar o que ocorre com a amostra ACG (LI, NIY, ZENG, 2017).

Da comparação entre os teores totais de HPA's sugeridos pela *German Society for Fat Science* com concentração máxima de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  para alimentos defumados, nota-se que as cachaças acondicionadas sob diferentes condições apresentaram como somatório de HPA's valores totais, como  $9,09 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $13,76 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $7,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $4,07 \mu\text{g L}^{-1}$  para as amostras ACL, ACG, ACS e ACE, respectivamente. Na amostra acondicionada em recipiente de vidro (testemunha padrão), o somatório de HPA's foi de  $8,32 \mu\text{g L}^{-1}$ , dados que corroboram com os resultados encontrados por Galinaro e Franco (2009) para cachaça, que foi de  $9,43 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esse resultado é superior à soma total de HPA's para as amostras ACL, ACS, ACE e testemunha padrão, mas difere da amostra ACG que corresponde a  $13,76 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Barbosa *et al.* (2022a) descrevem a concentração total de HPA's para a amostra armazenada em recipiente de vidro, obtendo como resultado  $8,30 \mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando três compostos em maiores concentrações, o fluoreno, pireno e acefenantileno, dados que corroboram com os resultados encontrados neste trabalho.

Dentre os HPA's analisados, os de baixa massa molar (hidrocarbonetos com até três anéis aromáticos), foram os mais encontrados na amostra acondicionada em recipiente de vidro. Os principais HPA's encontrados foram o naftaleno, acenafteno, fenantreno e fluoreno, corroborando com os resultados de Souza *et al.* (2022). Barbosa *et al.* (2022a) relatam, em seu trabalho de análise de HPA em cachaça, que o composto antraceno não foi detectado em nenhuma das amostras estudadas, estando portanto de acordo com os valores obtidos neste trabalho. Wenzl, Zelinkova (2019) descrevem que os HPA's de baixa massa molar são considerados os contaminantes mais comuns encontrados nos alimentos.

Os HPA's de elevada massa molar (hidrocarbonetos com mais de quatro anéis aromáticos), como o fluoranteno, acefenatileno, benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno foram os

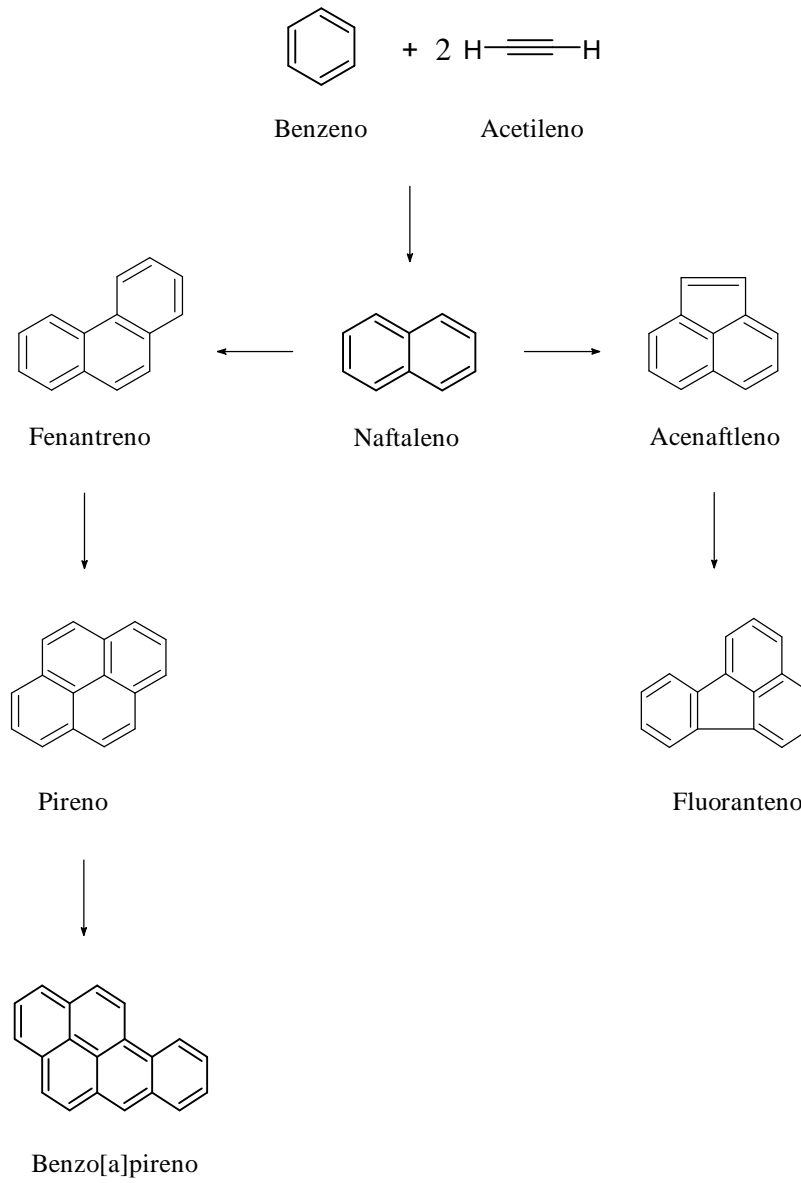
mais encontrados nas amostras acondicionadas em recipientes PET. Esses resultados corroboram com aqueles encontrados com Machado *et al.* (2014) e Menezes *et al.* (2015), mostrando que a presença de HPA's de elevada massa molar pode estar relacionada ao armazenamento inadequado em recipientes de plástico. Souza *et al.* (2022) descrevem que amostras envazadas em embalagens PET por maior tempo de armazenamento, no período de 8 meses, favorecem a elevadas concentrações desses contaminantes, concordando com Orodu (2021) ao relatar que o tempo é um fator dominante na liberação de substâncias orgânicas oriundas do PET.

Krugly *et al.* (2014); Abdel-shafy, Mansour (2016); Krzyszczak, Dybowski, Czech (2021) descreveram que os HPA's são formados em processos de pirólise dos hidrocarbonetos simples, recombinação e formando HPA's de elevada massa molar, como o benzo[a]pireno e benzo[a]antraceno. O mecanismo mais aceito de formação de HPA's é via abstração de hidrogênio e adição de acetileno, como apresentado simplificadamente na Figura 10, com modificações.

Os HPA's possuem baixa solubilidade em água. Compostos de elevada massa molar, como compostos de mais de quatro anéis aromáticos, são pouco solúveis e compostos mais solúveis são compostos de dois a quatro anéis aromáticos, como o naftaleno. Derivados de naftaleno são usados como aditivos no processo de fabricação do PET. No entanto, a possibilidade de encontrar esse composto em alimento pode ser devido à sua migração do material polimérico para o alimento (KHAUSTOV, REDINA, GORYAINOV, 2022).

Alamri *et al.* (2021) relataram que o tempo de equilíbrio de um composto migrante é inversamente correlacionado com a temperatura, assim pode-se inferir que além da temperatura, o tempo de armazenamento é um fator determinante para a formação de alguns HPA's. Pode-se dizer que a concentração de migrantes na matriz alimentar correlacionam-se após um período de tempo de acondicionamento da bebida.

Figura 10 – Mecanismo simplificado de formação de HPA's.



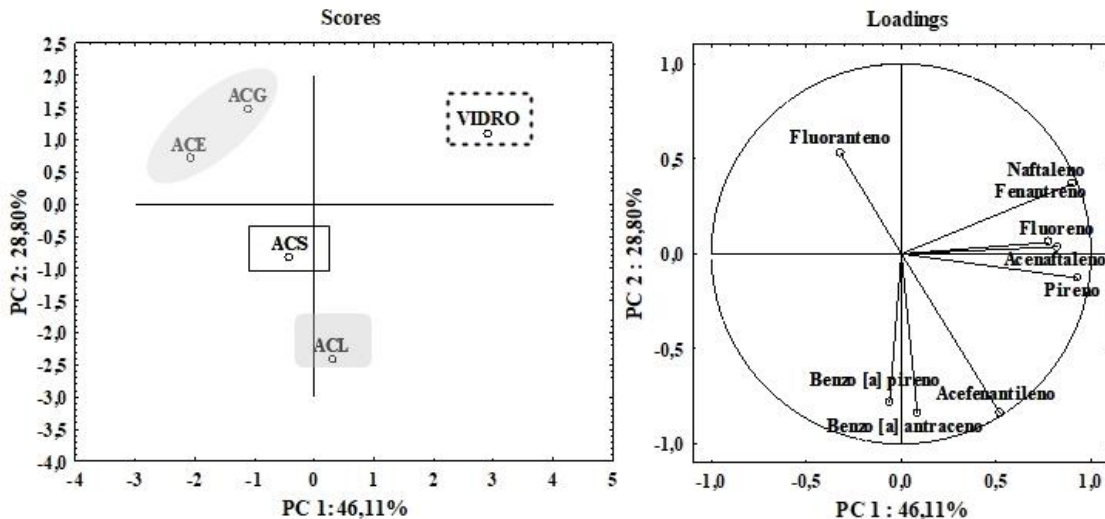
Fonte: KRUGLY *et al.* (2014); KRZYSZCZAK, DYBOWSKI, CZECH (2021), com adaptações.

### 4.3 Análises Estatísticas

#### 4.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de PCA (escores e cargas) demonstra uma visão geral conceitual dos tratamentos, pois explicam 74,91% da variância total. O componente principal, um (PC1), apresentou 46,11% da variação, ao passo que no componente principal dois (PC2), houve uma associação de 28,80% da variação. Em relação aos escores, observaram-se 4 principais grupos: em primeiro lugar, ACE e ACG; em segundo lugar, ACS; o terceiro, ACL e em quarto, Vidro (testemunha padrão). A análise de carregamento (loadings) demonstrou que o grupo 1, que engloba os ambientes ACE e ACG, apresentou maior teor de fluoranteno. Já o segundo grupo ACS obteve maior presença de benzo[a]pireno. O ambiente ACL demonstrou influenciar principalmente os constituintes benzo[a]antraceno e acefenantileno. E o grupo Vidro apresentou os constituintes naftaleno, fenantreno, fluoreno, acenaftaleno e pireno.

Figura 11 - Pontuações e cargas das análises de componentes principais na correlação de matriz construída usando dados para os componentes principais Naftaleno, Acenaftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Acefenantileno e Benzo[a]pireno contidos na cachaça acondicionada em PET, sob diferentes condições ambientais, sendo elas ACL, ACS, ACG e ACE, além do Vidro.



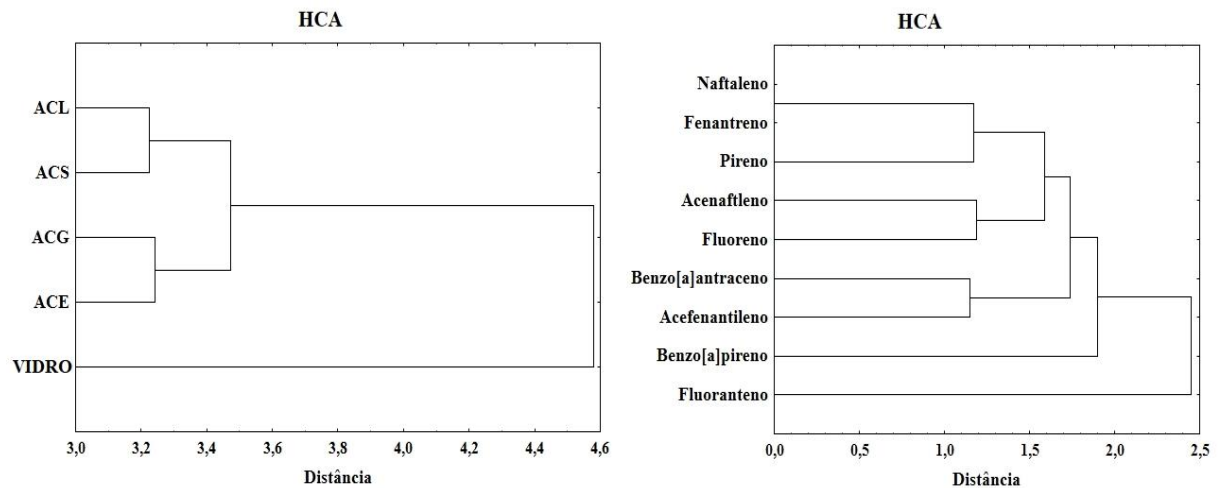
Legenda: Vidro - amostra acondicionada em recipiente de vidro.

Fonte: Do Autor (2022).



### 4.3.2 Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)

Figura 12 - Agrupamento hierárquico dos HPA's.



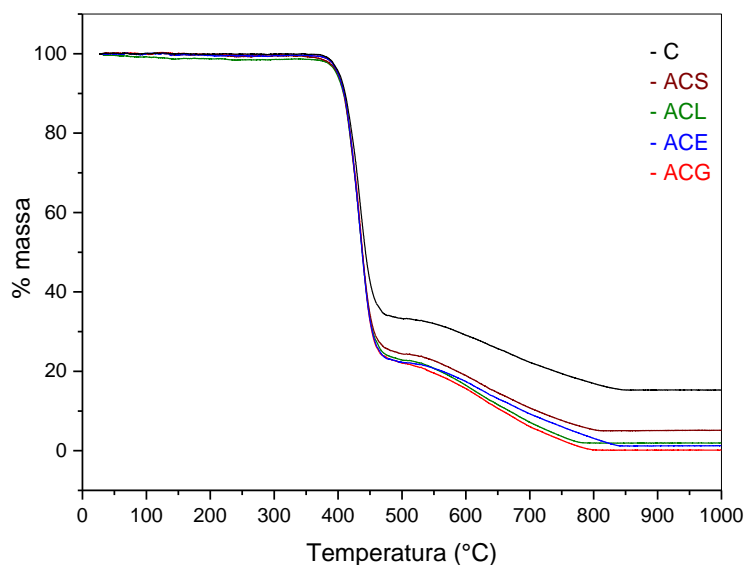
Fonte: Do Autor (2022).

O dendrograma, Figura 12, representa a quantificação de HPA's nas diferentes condições de armazenamento, comprovando o que foi analisado na Figura 11, mostrando que a diferença do agrupamento nas condições ACS com o composto benzo[a]pireno e ACL influenciam o benzo[a]antraceno e acfenantileno em relação a todas as outras amostras e nas diferentes condições de acondicionamento. Nesse gráfico, pode-se observar que ocorreu agrupamentos em condições de armazenamento em que havia incidência de luminosidade, como em ACL e ACS, e em condição ao abrigo de luz, como em ACG e ACE.

### 4.4 Caracterizações Térmicas do Polímero

A análise de TGA pode detectar alterações na massa da amostra polimérica relacionada à processos induzidos por aumento de temperatura, como por exemplo a degradação do material. Dessa forma, a análise de estabilidade térmica do PET submetido às diferentes condições ambientais avaliadas neste trabalho foram analisadas por TGA, como demonstrado pela Figura 13. A Figura 14 mostra as respectivas curvas de DTA obtidas.

Figura 13 - Curva TGA do PET.



Legenda: ACL – Amostra de PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra de PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra de PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra de PET ao abrigo de luz. Controle (C), amostra de PET sem nenhum tratamento.

Fonte: Do Autor (2022).

A caracterização térmica do PET, via TGA, apresenta resultados em que, para cada condição analisada, o material se mostrou estável, sem variação de massa até, aproximadamente, 350 °C. Entre 400 °C e 480 °C, aproximadamente, uma perda de massa intensa é observada e pode ser atribuída à cisão de cadeias poliméricas do PET, com perda de massa de cerca de 65,8%, 73,5%, 76,4%, 74,5% e 76,4% para as amostras C, ACS, ACG, ACL e ACE, respectivamente. A redução da estabilidade térmica pode estar relacionada aos grupos carboxílicos terminais, constituídos nas cadeias poliméricas, por promover um efeito na oxidação do PET. O aumento da estabilidade termo-oxidativa é de acordo com a diminuição de grupos carboxílicos. Isso ocorre pela facilidade de abstração do hidrogênio carboxílico na presença de radicais livres (GERE, CZIGANY, 2020).

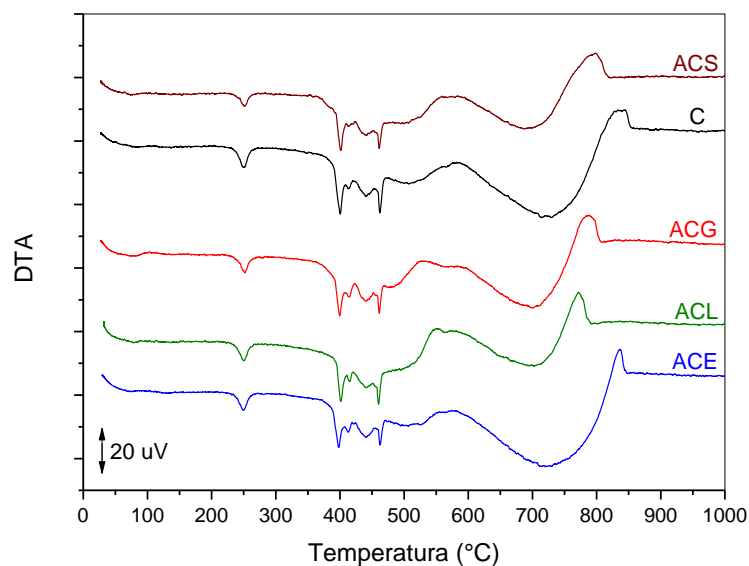
A degradação do polímero ocorre onde a difusão de calor é mais lenta, em temperaturas acima de 400 °C. A decomposição se inicia via rompimento de ligações fracas inerentes à cadeia polimérica, como as ramificações. As ligações C-C se rompem facilmente, gerando hidrocarbonetos de cadeia curta e hidrocarbonetos aromáticos (PALMAY *et al.*, 2021; SOROLLA-ROSARIO *et al.*, 2022).

Em condições pirolíticas, ocorre uma perda de massa de quase 70% do material formando compostos semivoláteis e hidrocarbonetos de baixa massa molar. O PET é degradado

em CO e CO<sub>2</sub> em mais de 45%, via oxigênio proveniente do grupo funcional éster. Cerca de 11% de perda de massa é devida à emissão de compostos, como o benzeno, assim como uma grande variedade de compostos aromáticos e poliaromáticos como os HPA's. Os principais HPA's envolvidos na degradação térmica do PET são bifenil naftaleno, fenantreno, metilantraceno e terfenil (MARTÍN-GULLÓN, ESPERANZA, FONT, 2001). Corroborando, Khaustov, Redina, Goryainov (2022) descrevem que derivados de naftaleno podem ser migrados do material polimérico para o alimento porque são compostos usados como aditivos para a produção de PET.

Um segundo evento térmico pode ser observado entre 500 e 800 °C, associada a reações secundárias entre os radicais presentes em equilíbrio. Produtos como CO, CO<sub>2</sub>, acetaldeído, benzeno, ácido benzóico, acetofenona, benzoato de vinil, tereftalato de dimetil são formados a 700 °C, via pirólise do PET (DAS, TIWARI, 2019; PALMAY *et al.*, 2021).

Figura 14- Curva DTA do PET.



Legenda: ACL – Amostra de PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra de PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra de PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra de PET ao abrigo de luz. Controle (C), amostra de PET sem nenhum tratamento. As curvas foram deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização dos resultados.

Fonte: Do Autor (2022).

As variações de valores da curva DTA apresentam a taxa de degradação térmica de cada amostra. O primeiro evento térmico (cerca de 250 °C) está relacionado à vaporização de compostos orgânicos voláteis (COVs). O segundo evento (entre 400 °C e 480 °C) é referente à degradação térmica do material e, por fim, o evento que descreve a perda dos resíduos do PET

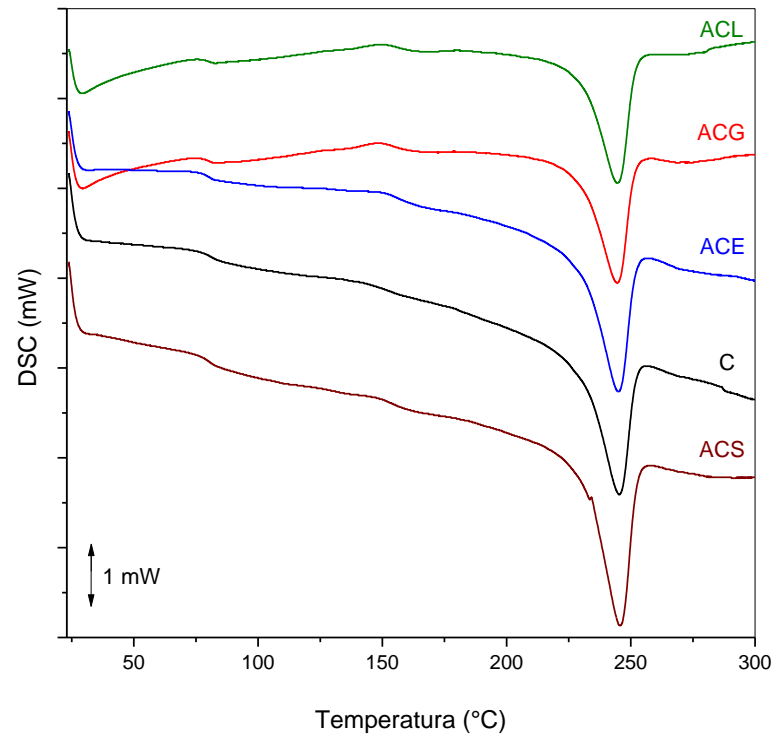
(temperaturas entre 500 °C a 850 °C). A maior perda de peso devido à decomposição de compostos iniciou-se em torno de 400 °C, resultado que vai ao encontro daquele descrito na literatura, apresentando valores de temperaturas iniciais de decomposição relatadas para filmes de PET puro, cerca de 395°C. Acima da temperatura de maior degradação em perda de massa, é registrada uma massa residual. Esse evento térmico dá informações sobre a degradação dos resíduos do PET, ocorrendo até a temperatura aproximada de 850 °C (HAMIDI, YAZDANI-PEDRAM, ABDUSSALAM, 2022).

No primeiro evento térmico, têm-se temperaturas máximas de 250,5 °C, 248,9 °C, 249,7 °C, 248,9 °C e 250,5 °C para ACS, C, ACG, ACL e ACE, respectivamente. As temperaturas das amostras para o segundo evento são entre 400,2 a 462,7 °C para as amostras ACS e C, 400,2 a 460 °C para ACL e 397,5 a 462,7 °C para ACG e ACE. No último evento térmico, as amostras mostram deslocamentos sutis de temperatura em relação ao controle, apresentando uma variação de temperatura de 691,1 a 820,7 °C para a amostra ACS, 719,7 a 856,6 °C para o controle, 698,2 a 806,5 °C para ACG, 700,1 a 793,9 °C para ACL e 715,9 a 847,6 °C para ACE.

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma técnica que permite avaliar os processos de transições de fase de primeira e segunda ordem, que podem ser induzidos num material polimérico mediante variação de temperatura. A Figura 15 mostra a curva de DSC obtida para as amostras de PET obtidas de garrafas de corote submetidas a diferentes condições de exposição à luz e temperatura.

As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio, a fim de evitar a oxidação das amostras quando o polímero foi submetido à análise. Para os termogramas obtidos na Figura 16, alguns eventos térmicos podem ser observados, associados às temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). Os parâmetros de transição térmica observados para cada condição investigada neste trabalho são apresentados na Tabela 4.

Figura 15 – Curva DSC para PET de garrafa de corote submetidas a diferentes condições de exposição à luz e temperatura.



Legenda: ACL – Amostra de PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra de PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra de PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra de PET ao abrigo de luz. Controle - C, amostra de PET sem nenhum tratamento. As curvas foram deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização dos resultados.

Fonte: Do Autor (2022).

Tabela 4 – Parâmetros de transição de fase obtidos a partir dos termogramas de DSC para as diferentes amostras de PET analisadas.

Amostras	m (mg)	Tg (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J g <sup>-1</sup> )
ACL	4,139	75,6	149,2	1,48	244,9	10,71
ACG	4,730	74,5	148,7	0,99	244,4	8,150
ACS	5,324	75,1	148,5	0,13	245,5	10,12
ACE	4,559	75,6	148,3	0,42	244,9	10,06
C	4,606	75,6	-	-	245,0	8,831

Legenda: ACL – Amostra de PET sob condição ambiente do laboratório. ACG – Amostra de PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra de PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra de PET ao abrigo de luz. Controle (C), amostra de PET sem nenhum tratamento. m – Massa do PET. Tg - Temperatura de transição vítrea. Tc - Temperatura de cristalização.  $\Delta H_c$  – Variação de entalpia de cristalização. Tf - Temperatura de fusão.  $\Delta H_f$  – Variação de entalpia de fusão.

Em todos os termogramas obtidos, observa-se uma sutil variação na linha base em torno de 74,5 °C a 75,6 °C, correspondendo à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), característica de propriedade típica da fase amorfa. A  $T_g$  está relacionada à mobilidade das cadeias poliméricas no estado amorfo e é devida ao resfriamento rápido do processo em que não há tempo suficiente para a acomodação completa das cadeias poliméricas. Quando o polímero é aquecido em temperaturas mais elevadas, acima da  $T_g$ , as cadeias poliméricas adquirem um determinado grau de liberdade entre os átomos, provocando alterações na capacidade calorífica do material polimérico (DEMIREL, YARAŞ, ELÇİÇEK, 2011; DHAKA *et al.*, 2022). Pacheco *et al.* (2021) relatam a transição vítrea do PET em 70 °C. Já Dhaka *et al.* (2022) descrevem que a temperatura de transição vítrea do PET semicristalino pode variar entre 67 °C a 80 °C, em acordo com os valores obtidos neste trabalho.

O processo de cristalização também pode ser observado nos termogramas de todas as amostras pelo aparecimento de um pico exotérmico de baixa intensidade entre 135 °C – 150 °C. O valor da temperatura de cristalização não foi observado para a amostra Controle porque não foi possível a identificação e variação na linha de base na  $T_c$  e  $\Delta H_c$ . As temperaturas de cristalização em relação às demais amostras apresentaram valores em torno de 148 °C – 149 °C. Devido a cinética de cristalização do PET ser lenta, ele apresenta uma capacidade de se cristalizar ao assumir uma conformação mais linear a partir de seu estado amorfo inicial. A região de fusão cristalina do PET pode ocorrer durante o resfriamento do polímero a partir do seu estado fundido, onde as cadeias poliméricas se reorganizam de forma regular, de modo que se têm a formação de uma estrutura cristalina em determinadas porções da amostra. Estudos relatam que a temperatura fria de cristalização do PET é cerca de 135 °C quando aquecido a 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em alongamento uniaxial (GIRARD, COMBEAUD, BILLON, 2021; THOMSEN, HUNT, MEYER, 2022).

Os dados obtidos na Tabela 4 mostram que os ambientes influenciaram no aumento na temperatura de cristalização em relação ao dado da literatura (135 °C). As amostras ACG, ACS e ACE tiveram temperaturas na faixa de 148 °C.

Wang, Wen (2022) descreveram que o pico de cristalização do PET sem tratamento apresenta-se menos intenso por causa do tempo do processo de cristalização, assim como nos resultados obtidos no presente trabalho. Os autores, ainda citam que quanto maior a temperatura de cristalização, mais lenta é a cristalização. O fato supracitado é devido ao movimento térmico da cadeia ser mais intenso em temperaturas de cristalização mais elevada.

A cristalização de material polimérico ocorre por nucleação dos cristais e sua taxa de crescimento. A discussão física que descreve a cristalização de polímeros é dependente da

temperatura de nucleação e difusão. Há relatos que descrevem que contaminantes atuam dificultando o empacotamento das cadeias poliméricas, influenciando na cristalização em amostras de polietileno. Os possíveis contaminantes presentes entre as cadeias poliméricas podem contribuir para o aumento da mobilidade. E a difusividade das cadeias contribui para acelerar o crescimento dos esferulitos (pequeno corpo cristalino agregado em torno de um centro), resultando em menor tempo de cristalização. Fitaroni e colaboradores (2020) ainda destacam que amostras que mais sofreram no processo degradativo apresentaram um menor tempo de cristalização, atribuído a uma menor massa molar; porém, a presença de contaminantes pode induzir alteração neste processo (VERONEZE, ONOUE, CRUZ, 2022).

A alta energia do processo de cristalização desestabiliza a região cristalina do material polimérico semicristalino. Essa desestabilização na rede cristalina cria regiões de sorção de compostos, em que a adsorção se relaciona com sítios de sorção, dependendo da cristalinidade do polímero. Os monômeros adsorvidos sofrem dessorção, diminuindo o grau de liberdade conformacional da cadeia polimérica, aumentando a barreira entrópica, a fim de reduzir o rearranjo das cadeias em relação ao crescimento do cristal. A diminuição da cristalinidade em polietileno (plásticos semicristalinos) pode levar ao aumento de sorção de alguns compostos como fenantreno, lindano e naftaleno (MAMMO *et al.*, 2020; WANG, MATHEW, NAPOLITANO, 2021).

Outro evento é o evento endotérmico que foi observado mediante alterações no fluxo de energia na forma de calor devido aos processos que ocorrem na amostra, o que foi atribuído à fusão do polímero. Os picos de temperatura de fusão do polímero analisado sob as diferentes condições de armazenamento apresentaram valores na faixa de 244,4 °C a 245,5 °C. Os valores encontrados não diferiram para as diferentes condições de exposição das amostras.

Os processos de fusão dos polímeros de amostras comerciais, descritos na literatura, são observados em 250,0 °C a 265,0 °C, um pouco mais alto do que o observado neste trabalho. Na Figura 15, pode-se observar a elevada intensidade dos picos da temperatura de fusão em relação ao desdobramento da linha de base da transição vítrea, devido à fase amorfa apresentar elevado grau de emaranhado das macromoléculas. Em temperaturas superiores a 150 °C, surgem os cristais mais ordenados devido aos rearranjos que sucedem o processo de cristalização. Esses cristais requerem energia mais elevada, a fim de estabelecer a conformação da forma cristalina. No entanto, a temperatura de fusão e a transição vítrea dependem da mobilidade das cadeias poliméricas (KOSCHEVIC, BITTENCOURT, 2016; RIGHETTI *et al.*, 2022; SOROLLA-ROSÁRIO *et al.*, 2022).

A cristalinidade do polímero pode ser calculada via calor latente total de fusão (área endotérmica) em relação ao calor latente máximo de fusão de um polímero. Caso o polímero PET fosse 100% cristalino, o calor latente de fusão seria de  $140 \text{ J g}^{-1}$  (SEIF, CHALLITA, 2022). Os resultados encontrados nesse trabalho mostram que o grau de cristalinidade dos polímeros é baixo (7,65%, 5,82%, 7,23%, 7,19% e 6,31% para as amostras ACL, ACG, ACS, ACE e C, respectivamente), sendo observadas diferenças nas variações de entalpias de fusão dos polímeros submetidos às diferentes condições ambientes de armazenamento. As amostras ACS e ACE não diferem estatisticamente, mas apresentam diferença significativa em relação às amostras C, ACL e ACG. As amostras ACL, ACS e ACE apresentam as variações de entalpia de fusão mais elevadas, nessa ordem, indicando maior cristalinidade.

Efeitos da radiação UV na degradação de polímeros pode ser sob exposição à luz solar natural ou sob intemperismo, como as lâmpadas que irradiam luz pela emissão de comprimento de onda no espectro UV. Devido à exposição à luz, o PET pode fotodegradar, formando radicais livres e afetando sua estrutura química. A amostra ACS, PET em exposição aos raios UV, apresenta a segunda maior variação de entalpia de fusão, mostra degradação mais acentuada em relação às demais amostras analisadas. A fotodegradação sob irradiação UVA e UVB deteriorizam as ligações químicas da superfície do polímero indicando enfraquecimento da estrutura cristalina, induzindo uma cisão química da cadeia polimérica. A radiação UVC causa interações moleculares aumentando o grau de oxidação da superfície polimérica. No caso do PET, a cisão da cadeia do polímero, via degradação UV forma grupo carboxila (LIN *et al.*, 2020; BAHRAMIAN, 2021; FRANCO *et al.*, 2022). O descrito corrobora com Dhaka *et al.* (2022), ao relatarem que a variação de entalpia de fusão aumenta devido à fotodegradação, devido à exposição solar, formando oligômeros.

A amostra ACL apresenta a maior variação de entalpia de fusão, podendo-se inferir a explicação às reações dos radicais fotogerados na presença de oxigênio na superfície do polímero (SANG *et al.*, 2020). Franco *et al.* (2022) descrevem que amostras de PET expostas à radiação UV, por um período de, aproximadamente, 20 dias, não apresentaram alteração significativa em suas fibras. Entretanto, em período de 41 dias, rompimento superficial das fibras de PET foram observadas, avaliada em processo de envelhecimento, apresentando trincas longitudinais. Belone, Kokko, Sarlin (2022) relatam que a exposição UV não foi capaz de microtrincar filmes finos de PET. Mas o intemperismo em polímeros semicristalinos pode resultar em cisão de cadeia polimérica, diminuição da massa molar, alteração na funcionalidade química e formação de subprodutos de reações. A cisão da cadeia leva à propensão à penetração de água e oxigênio, facilitando a degradação.



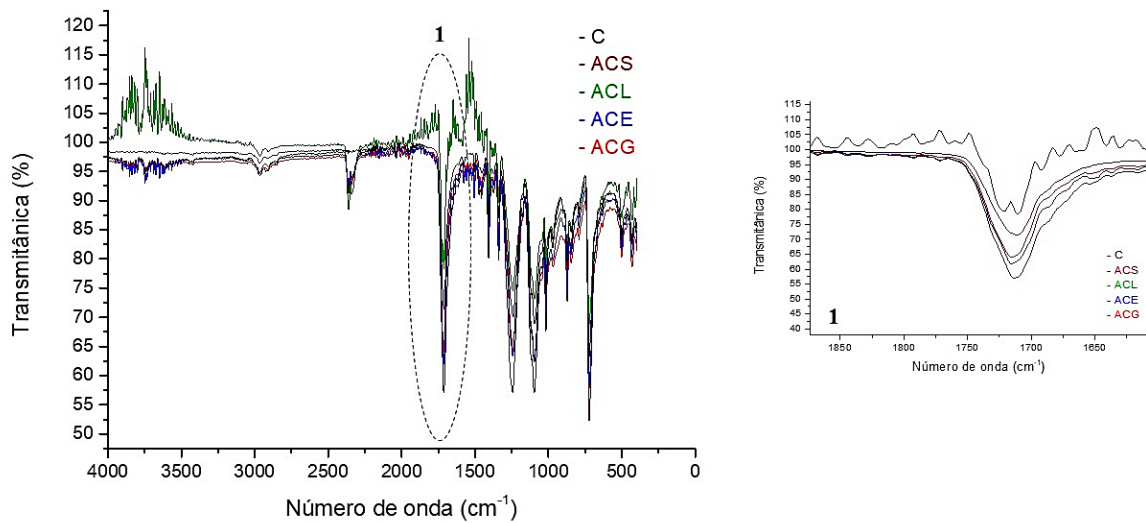
Tang, Liggat, Siew (2018) descrevem que fatores, como a diminuição da massa molar, poderá causar redução no emaranhado das cadeias poliméricas da região amorfa, assim como da ligação inter-lamelar. Tais fatores afetam a cristalização e o comportamento entálpico do polímero. Alterações elevadas na cristalização e na entalpia de fusão ocorrem quando regiões amorfas do material polimérico são degradadas porque, em processos de fotodegradação e cisão de cadeia, as cadeias poliméricas dessa região adquirem maior mobilidade (BELTRAN-SANAHUJA *et al.*, 2020).

Franco *et al.* (2022) observam ainda que as amostras de PET são suscetíveis ao calor, e o comportamento térmico do PET pode apresentar alterações nas características do material polimérico em temperaturas acima de 50 °C sob ambientes sem ar condicionado, por exemplo. Assim, deve-se atentar para o ambiente de armazenamento, a fim de evitar processos degradativos do material.

Widén, Leufvén, Nielsen (2004) descrevem sobre migração de contaminantes em PET sob a influência da temperatura, relatando que em uma temperatura de armazenamento a 40 °C, apresenta um efeito de migração de contaminantes mais acentuado do que na temperatura de 20 °C. Isso pelo fato da maior mobilidade das cadeias poliméricas em temperaturas mais elevadas e, em correspondência, ao aumento nas taxas de difusão e na solubilização dos contaminantes.

A técnica de ATR-FTIR fornece informações sobre os grupos funcionais de uma amostra e pode ajudar a avaliar diferenças entre a estrutura química das garrafas confeccionadas com um material polimérico. Assim, para avaliar a composição química das cadeias poliméricas do PET nas garrafas submetidas a diferentes condições de armazenamento, foi realizada análise das amostras, parte interna da embalagem PET, por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), como demonstrada na Figura 16.

Figura 16 – Espectro de ATR-FTIR do PET submetido às diferentes condições de armazenamento.



Legenda: ACL – Amostra de PET sob condição ambiente em laboratório. ACG – Amostra de PET sob condição da geladeira doméstica. ACS – Amostra de PET sob incidência contínua de radiação solar. ACE – Amostra de PET ao abrigo de luz. Controle (C), amostra de PET sem nenhum tratamento.

Fonte: Do Autor (2022).

Os espectros obtidos podem ser divididos em três regiões, sendo a região de 4000 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  caracterizando a região de grupos funcionais, referindo-se aos estiramentos de ligações OH, NH e C=O, a região de 1300 – 900  $\text{cm}^{-1}$ , que apresenta as faixas de absorção devido ao estiramento da ligação C-O de álcoois, fenóis, éteres e ésteres e, por fim, a região de 900 – 500  $\text{cm}^{-1}$ , responsável por representar a região de banda forte de alquenos, compostos aromáticos e heteroaromáticos (BARBOSA, 2007; DHAKA *et al.*, 2022).

Palmay *et al.* (2021) relatam sobre parâmetros termodinâmicos do processo de degradação de termoplásticos convencionais como o PET, descrevendo características gerais referentes ao espectro do PET, relatando que o aparecimento de uma banda intensa em 1700  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao alongamento da ligação C=O. Bandas de absorção entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  são observadas devido aos movimentos de tensão referente às ligações no anel aromático. Essas bandas correspondem ao número de onda atribuído aos modos vibratórios de um grupo, em que a região de 1000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  representa o grupo de hidrocarbonetos aromáticos mononucleares. Os autores ainda relatam que bandas na região entre 2800 a 2900  $\text{cm}^{-1}$  são bandas de absorção de ligação C-H, correspondendo à bandas fracas de estiramento da ligação. As regiões supracitadas foram observadas para amostra Controle, como apresentado na Figura 16.

Os dados obtidos neste trabalho mostram diferença nas bandas das amostras submetidas às condições ambientais em relação ao Controle. Ao analisar a região 2000 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  (*inset 1* da Figura 16), observa-se que a banda característica da amostra ACS possui um pico de maior intensidade relativa em relação às demais amostras, com absorção em 1715  $\text{cm}^{-1}$ . Resultado de acordo com Silva, Wiebeck (2022), ao observarem um pico intenso em 1715  $\text{cm}^{-1}$  relacionado ao estiramento C=O.

Das, Tiwari (2019) e Nisticò (2020) descrevem que a degradação termo-oxidativa do PET envolve a cisão das cadeias poliméricas, resultando na formação de ácido carboxílico e ésteres vinílicos, que sofrem reações secundárias, formando monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído, ácido aromático e seus ésteres vinílicos.

O pico da amostra ACL, em relação às demais condições de armazenamento, apresenta uma banda que se divide em duas, sendo uma banda em 1722  $\text{cm}^{-1}$  e a outra em 1711  $\text{cm}^{-1}$ , podendo inferir que as bandas caracterizam tanto o grupo funcional de ácido carboxílico, quanto ao grupo de ésteres, mediante relatos na literatura (BARBOSA, 2007).

## 5 CONCLUSÕES

Foram identificados e quantificados dez HPA's (naftaleno, acenaftleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, acefenantileno, benzo[a]pireno) em cachaças envasadas em embalagens PET, sob diferentes condições de armazenamento, por um período de doze meses.

As amostras foram afetadas pela embalagem PET e pelas condições de armazenamento causadas pela transferência de massa, reações de oxidação, perda de aroma e migração de substâncias. A concentração de migrantes na matriz alimentar correlaciona o tempo de acondicionamento da bebida com a condição ambiente. A temperatura, tempo e a condição do local de armazenamento podem influenciar na formação de HPA's.

Não foram detectados os compostos benzo[a]pireno (BaP) e benzo[a]antraceno na amostra acondicionada em recipiente de vidro, mas apresentaram elevadas concentrações nas embalagens PET, sob as condições de laboratório sob luminosidade artificial (amostra ACL) e sob incidência contínua de radiação solar (amostra ACS). O teor máximo permitido pela União Europeia para o HPA BaP é de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e a presença desse composto em alimentos e bebidas apresenta qualidade negativa, por ser um forte marcador cancerígeno e ser um composto genotóxico.

A amostra testemunha padrão, acondicionada em recipiente de vidro, estava em concordância com os Padrões de Identidade e Qualidade para aguardente de cana e cachaça.

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A análise de qualidade físico-química das amostras é importante para avaliar a vida útil das bebidas. Entretanto, diante dos resultados, recomenda-se aos órgãos regulamentadores e aos produtores atenção quanto ao uso de embalagens poliméricas confeccionadas de poli(tereftalato) de etileno para armazenamento do destilado. Ainda se deve atentar para as condições de acondicionamento da bebida, a fim de proporcionar ao mercado um produto que tenha uma qualidade intrínseca e peculiar, como demanda a cachaça.

## REFERÊNCIAS

- Associação brasileira da indústria do PET - **ABIPET**. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html>. Acessado em: 31 de março de 2022 às 10:06.
- ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 107–123, 2016.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 91, de 11 de maio de 2001**. Regulamento técnico para critérios gerais e classificação de materiais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Acesso em: 28 de março de 2022.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 281, de 06 de outubro de 2003**. Regulamento técnico para procedimento de importação para "aceite de orujo de oliva" ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 274, de 22 de janeiro de 2005**. Regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC no 2, de 15 de janeiro de 2007**. Regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 20, de 26 de março de 2008**. Regulamento técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Acesso em: 05 de agosto de 2021.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 56, de 16 de novembro de 2012**. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Acesso em: 05 de agosto de 2021.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada RDC no 326, de 03 de dezembro de 2019**. Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências. Acesso em: 05 de agosto de 2021.
- ALAMRI, M. S.; QUASEM, A. A. A.; MOHAMED, A. A.; HUSSAIN, S.; IBRAHEEM, M. A.; SHAMLAN, G.; ALQAH, H. A.; QASHA, A. S. Food packaging's materials: A food safety perspective. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, p. 4490–4499, 2021.
- ALCARDE, A. R. **Cachaça: ciência, tecnologia e arte** [livro eletrônico], 2. Ed. São Paulo: Blucher, 96 p. 2017.
- ALEMU, A.; GETAHUN, A. H. Evaluation of the genotoxicity of mineral water in polyethylene terephthalate bottles exposed to solar radiation and temperature at variable timescale. **Water and Environment Journal**, 34(Supplement S1), p. 906–915, 2020.

ANJOS, J. P.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; ZACARONI, L. M.; SANTIAGO, W. D.; DÓREA, H. S.; MACHADO, A. M. R. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus sp*) e recipiente de vidro. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 874-878, 2011.

ARENA, E.; RIZZO, V.; LICCIARDELLO, F.; FALLICO, B.; MURATORE, G. Effects of light exposure, bottle colour and storage temperature on the quality of malvasia delle lipari sweetwine. **Foods**, v. 10, 2021.

BAHRAMIAN, A. Poly(ethylene terephthalate)-based nanocomposite films as greenhouse covering material: Environmental sustainability, mechanical durability, and thermal stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, 2021.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. 1 ed. Editora UFV, Viçosa, 2007.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução à Química Orgânica**. 2 ed. Ed. Pearson Prentice Hall, 2011.

BARBOSA, R. B.; SANTIAGO, W. D.; ALVARENGA, G. F.; OLIVEIRA, R. E. S.; FERREIRA, V. R. F.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Physical–chemical profile and quantification of phenolic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaça samples aged in oak (*Quercus sp.*) barrels with different heat treatments. **Food and Bioprocess Technology**, 2022a.

BARBOSA, R. B.; MAGRIOTIS, Z. M.; GÂNDARA, A. P. A.; SANTIAGO, W. D.; ALVARENGA, G. F.; BRANDÃO, R. M.; OLIVEIRA, R. E. S.; CAETANO, A. R. S.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Kinetic, thermodynamic and physical-chemical study of the removal of copper from cachaça using coconut fibers. **Food Additives & Contaminants: Part A**, 2022b.

BELONE, M. C. L.; KOKKO, M.; SARLIN, E. The effects of weathering-induced degradation of polymers in the microplastic study involving reduction of organic matter. **Environmental Pollution**, v. 308, 2022.

BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 789-794, 2016.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D.W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.

BELTRÁN-SANAHUJA, A.; CASADO-COY, N.; SIMÓ-CABRERA, L.; SANZ-LÁZARO, C. Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 259, 2020.

BINELLO, A.; CRAVOTTO, G.; MENZIO, J.; TAGLIAPIETRA, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee samples: Inquiry into processes and analytical methods. **Food Chemistry**, v. 344, 2021.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v. 139 p. 695–701, 2013.

BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Good manufacturing practices, hazard analysis and critical control point plan proposal for distilleries of cachaça. **Scientia Agricola**, v. 75, n. 5, p. 432-443, 2018.

BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Aromatic profiling of flavor active compounds in sugarcane spirits aged in tropical wooden barrels. **Brazilian Journal of Food Technology**, v, 24, 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento; **Instrução Normativa nº 13, de 29/06/2005**. Diário Oficial da União, Seção I, p. 3-3, de 30/06/2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 28, de 8 de agosto de 2014**. Disponível em <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-28-de-8-de-agosto-de-2014.pdf/view> Acesso em 01 de junho de 2021.

BRASIL. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **A cachaça no Brasil: dados de registro de cachaças e aguardentes ano 2021**/Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/AECS, 2021.

CANTÃO, F. O.; MELO, W. C.; CARDOSO, M. G.; ANJOS, J. P. dos; OLIVEIRA, L. C. A. de. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 5, p. 1109-1115, Lavras, set./out., 2010.

CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de Cana**. 4ª edição - Revisada e Ampliada. Lavras: Editora UFLA, 445 p., 2020.

CARDOSO, M. G.; MACHADO, A. M. R.; CAETANO, A. R. S.; CAMPOLINA, G. A.; NELSON, D. L. Volatile Compounds Formation in Cachaça. In: REIS, F. R.; SANTOS, C. M. E. **Volatile Compounds Formation in Specialty Beverages**. CRC Press – Taylor & Francis Group. London, p. 15-31, 2022.

CARUSO, M. S. F., ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – benzo (a) pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (RIAL)**, v.67, n.1, p. 1-27, 2008.

CASTRO, M. C.; BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Maturation related phenolic compounds in cachaça aged in new oak barrels. **Journal Institute of Brewing & Distilling**, v. 127, p. 70–77, 2021.

CRAVO, F. D'Carlos; SANTIAGO, W. D.; LUNGUINGO, A. S.; BARBOSA, R. B.; OLIVEIRA, R. E. S.; ALVARENGA, G. F.; SANTOS, S. D.; SOUZA, R. H. Z.; SOUZA, E. C.; ALMEIDA, K. J.; SOUZA, J. A.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Composition of cachaças produced from five varieties of sugarcane and the correlation of the presence of dhurrin in the cane with that of ethyl carbamate in the product. **American Journal of Plant Sciences**, v. 10, p. 339-350, 2019.

DACK, R. E.; BLACK, G. W.; KOUTSIDIS, G.; USHER, S. J. The effect of Maillard reaction products and yeast strain on the synthesis of key higher alcohols and esters in beer fermentations. **Food Chemistry**, v. 232, p. 595-601, 2017.

- DAS, P; TIWARI, P. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. **Thermochimica Acta**, v. 679, 2019.
- DEMIREL, B.; YARAS, A.; ELÇİÇEK, H. Crystallization behavior of PET materials. BAÜ Fen Bil. Enst. **Dergisi Cilt**, v. 13, n. 1, p. 26-35, 2011.
- DEMIREL, B.; INANER, N. B.; GEZER, D. U. DAVER, F. YARAS, A.; AKKURT, F. Chemical, thermal, and mechanical properties and ultraviolet transmittance of novel nano-hydroxyapatite/ polyethylene terephthalate milk bottles. **Polymer Engineering and Science**, v. 61, p. 2043–2054, 2021.
- DHAKA, V.; SINGH, S.; ANIL, A. G.; NAIK, T. S. S. K.; GARG, S.; SAMUEL, J.; KUMAR, M.; RAMAMURTHY, P. C.; SINGH, J. Occurrence, toxicity and remediation of polyethylene terephthalate plastics. A review. **Environmental Chemistry Letters**, 2022.
- DIAS, S. M. B. C.; MACHADO, A. M. R. Destilação. In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 119-168, 2020.
- DÓREA, H. S. et al. Análise de poluentes orgânicos tóxicos na cachaça. **Revista da FAPese**, Aracaju, v. 4, n. 2, p. 5-18, jul./dez. 2008.
- DUARTE, F. C.; CARDOSO, M. G.; PINHEIRO, A. C. M.; SANTIAGO, W. D.; CARVALHO, L. L. Physicochemical and sensory changes in aged sugarcane spirit submitted to filtering with activated carbon filter. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 471-477, 2012.
- DUARTE, F. C.; CARDOSO, M. G.; Magriotis, Z. M.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, J. G. P.; RODRIGUES, L. M. A. Removal of copper in cachaças using clays. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 38, n. 4, p. 382-389, 2014.
- DUARTE, F. C.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MACHADO, A. M. R.; NELSON, D. L. Brazilian organic sugarcane spirits: Physicochemical and chromatographic profile. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 2, p. 288-295, abr-jun, 2017.
- EVANGELISTA, A. R.; PEREIRA, R. C.; MAGALHÃES, F.; PENIDO, E. S.; CARVALHO, J. F. F. S.; SOUZA, F. F.; BONFÁ, C. S.; GUIMARÃES, C. G. Aproveitamento de resíduos da fabricação da aguardente. In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 25-63, 2020.
- FERREIRA, D.F. Sisvar: A Computer Statistical Analysis System. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 1039-1042, 2011.
- FERREIRA, L. G.; FONSECA, A. A. O.; NOVAIS JÚNIOR, M. M.; LIMA, J. G. F.; JESUS, R. S.; HANSEN, D. S.; SILVA, S. M. P. C. Desenvolvimento, avaliação sensorial e da estabilidade físico-química de um fermentado alcoólico de maracujá-do-mato (*Passiflora cincinnata* Mast.) durante o armazenamento. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 8, p. 58064-58078, 2020.
- FITARONI, L. B.; OLIVEIRA, E. C.; MARCOMINI, A. L.; PARANHOS, C.M.; FREITAS, F. L.; CRUZ, S. A. Reprocessing and Solid State Polymerization on Contaminated Post-consumer PET: Thermal and Crystallization Behavior. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 91–99, 2020.



FRANCO, Y. B.; VALENTIN, C. A.; KOBELNIK, M.; SILVA, J. L.; CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO, C. A.; LUZ, M. P. Accelerated aging ultraviolet of a PET nonwoven geotextile and thermoanalytical evaluation. **Materials**, v. 15, 2022.

FREIRE, M. T. A.; BOTTOLI, C. B. G.; FABRIS, S.; REYES, F. G. R. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: desenvolvimento e validação de métodos analíticos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1522-1532, 2008.

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1447-1451, 2009.

GARCIA, L. P.; GONÇALVES, B. L.; PANHO, G.; SCUSSE, V. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Londrina, v. 8, n. 19, 2014.

GEDDE, ULF W. **Polymer Physics**. Springer-Science+Business Media, B.V. 2001.

GERASSIMIDOU, S.; LANSKA, P.; HAHLADAKIS, ; LOVAT, E.; VANZETTO, S.; GEUEKE, B.; MUNCKE, K. J. G. J.; MAFFINI, M.; MARTIN, O. V.; LACOVIDOU, E. Unpacking the complexity of the PET drink bottles value chain: A chemicals perspective. **Journal of Hazardous Materials**, v. 430, n. 15, 2022.

GERE, D.; CZIGANY, T. Future trends of plastic bottle recycling: Compatibilization of PET and PLA. **Polymer Testing**, v. 81, 2020.

GIRARD, M.; COMBEAUD, C.; BILLON, N. Effects of annealing prior to stretching on strain induced crystallization of polyethylene terephthalate. **Polymer**, v. 230, 2021.

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, 2007.

GONÇALVES, C. M.; NETO, A. G.; HUGHES, A. F. S.; SILVA, S. C.; SERENO, H. R.; SILVA, G. P.; UETANABARO, A. P. T. Avaliação de parâmetros fermentativos de inóculos utilizados na produção da cachaça de alambique. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 37, n. 2, jul./dez, 2019.

HAMIDI, N.; YAZDANI-PEDRAM, M.; ABDUSSALAM, N. Upcycling poly(ethylene terephthalate) wastes by solvent extraction: Thermal stability and kinetics studies of the recovered PET. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, 2022.

HIRST, M. B.; RICHTER, C. L. Review of aroma formation through metabolic pathways of *Saccharomyces cerevisiae* in beverage fermentations. **American Journal of Enology and Viticulture (AJEV)**, v. 67, n. 4, 2016.

HOLANDA, V. B.; FEITOSA, R. M.; LINS, A. D. F.; MATA, M. E. R. M. C. Avaliação da influência das embalagens de vidro e PET na qualidade da aguardente de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC. **Agropecuária Técnica**, v. 36, n. 1, p. 156-160, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA – **IBRAC**. Disponível em: <https://ibrac.net/>. Acesso em: 28 de março de 2022.

- INIGUEZ-MUNOZ, L. E.; ARELLANO-PLAZA, M.; DE OCA, E. P. M.; KIRCHMAYR, M. R. et al. The production of esters and gene expression by *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation on Agave tequilana juice in continuous cultures. **Revista Mexicana De Ingenieria Quimica**, v. 18, n. 2, p. 451-462, May-Aug 2019.
- KAKKINAKIS, M.; TSAKIRIS, I.; TZATZARAKIS, M.; VAKONAKI, E.; ALEGAKIS, A.; PAPACHRISTOU, S.; KARZI, V.; KOKKINAKI, A.; GOUMENOU, M.; KALLIONAKIS, M.; KALOGERAKE, A. Carcinogenic, ethanol, acetaldehyde and noncarcinogenic higher alcohols, esters, and methanol compounds found in traditional alcoholic beverages. A risk assessment approach. **Toxicology Reports**, v. 7, p. 1057–1065, 2020.
- KHAUSTOV, A.; REDINA, M.; GORYAINOV, S. Migration of PAHs and Phthalates from Package Materials during Water Storage: Glass or Plastic? **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 42, n. 2, p. 358-370, 2022.
- KIM, D.; SEO, J. A review: Breathable films for packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 76, p. 15–2, 2018.
- KOSCHEVIC, M. T.; BITTENCOURT, P. R. S. Meio ambiente e materiais poliméricos: Breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno (PET) e processos de degradação. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, Medianeira, v. 2, n. 14, p. 60-80, jul./dez, 2016.
- KRUGLY, E.; MARTUZEVICIUS, D.; SIDARAIVCIUTE, R.; CIUZAS, D.; PRASAUSKAS, T.; KAUNELIENE, V.; STASIULAITIENE, I.; KLIUCININKAS, L. Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. **Atmospheric Environment**, v. 82, p. 298-306, 2014.
- KRZYSZCZAK, A.; DYBOWSKI, M. P.; CZECH, Bożena. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in biochars: The effect of feedstock and pyrolysis conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 160, 2021.
- LI, S. Q.; NI, H. G.; ZENG, H. PAHs in polystyrene food contact materials: An unintended consequence. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1126-1131, 2017.
- LIMA, A.J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.
- LIMA, C. M. G.; BENOSO, P.; PIEREZAN, M. D.; SANTANA, R. F.; HASSEMER, G. S.; ROCHA, R. A.; NORA, F. M. D.; VERRUCK, S.; CAETANO, D.; SIMAL-GANDARA, J. A state-of-the-art review of the chemical composition of sugarcane spirits and current advances in quality control. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.106, 2022.
- LIN, J.; YAN, D.; FU, J.; CHEN, Y.; OU, H. Ultraviolet-C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics. **Water Research**, v. 186, 2020.
- MACHADO, A. M. R.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; ANJOS, J. P.; ZACARONI, L. M.; DÓREA, H. S.; NELSON, D. L. Determination of ethyl carbamate in cachaça produced from copper stills by HPLC. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1233-1238, junho, 2013.
- MACHADO, A. M. R.; CARDOSO, M. G.; DÓREA, H. S.; EMÍDIO, E. S.; SILVA, M. M. S.; ANJOS, J. P.; SACZK, A. A.; NELSON, D. L. Contamination of cachaça by PAHs from storage containers. **Food Chemistry**, v. 146, p. 65-70, 2014.

- MAGALHÃES, P. S. G.; CASTRO, S. A. Q. Colheita de cana-de-açúcar para produção de cachaça. In: Fernando Santos. (Org.). **Tecnologia de Produção de Cana-de-Açúcar & Cachaça**. 1 ed. Porto Alegre: UERGS, p. 50-90, 2018.
- MAIA, A. B.; MARINHO, L. S.; NELSON, D. L. Advance in the characterization of alambic cachaça: ethyl lactate. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, 2020.
- MAMMO, F. K.; AMOAH, I.D.; GANI, K. M.; PILLAY, L.; RATHA, S. K.; BUX, F.; KUMARI, S. Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 743, 2020.
- MARTÍN-GULLÓN, I.; ESPERANZA, M.; FONT, R. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 635–650, 2001.
- MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; PIMENTEL, F. A.; MORAIS, A. R.; ANJOS, J. P. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 2007.
- MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; ZACARONI, L. M.; ANJOS, J. P.; SACKZ, A. A.; MACHADO, A. M. R.; NELSON, D. L. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 568-572, jul.-set., 2012.
- MATIAS-GUIU, P.; RODRÍGUEZ-BENCOMO, J. J.; PÉREZ-CORREA, J. R.; LÓPEZ, F. Aroma compounds evolution in fruit spirits under different storage conditions analyzed with multiway anova and artificial neural networks. **Journal of Food Processing Preservation**, v. 44, 2020.
- MATOS, M. C. C.; PEREIRA, P. S. da C.; SANTOS, S. F. A technological look at pet, its recycling and the bottle-to-bottle process. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 6, p. 41669-41688, 2020.
- MEHROTRA, S.; RAI, P.; SHARMA, S. K. A quick and simple paper-based method for detection of furfural and 5-hydroxymethylfurfural in beverages and fruit juices. **Food Chemistry**, v. 377, 2022.
- MENDONÇA, J. G. P.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; RODRIGUES, L. M. A. Determination of ethyl carbamate in cachaças produced by selected yeast and spontaneous fermentation. **Journal Institute of Brewing & Distilling**, v. 122, p. 63-68, 2016.
- MENDONÇA, H. A.; MOTA, M. F. G. C. BOTELHO, M. S. Aspectos legais para a produção de cachaça no âmbito de competência do ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 27-60, 2020.
- MENEZES, H. C.; PAULO, B. P.; PAIVA, M. J. N.; BARCELOS, S. M. R.; MACEDO, D. F. D.; CARDEAL, Z. L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in artisanal cachaça by DI-CF-SPME–GC/MS. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 272–277, 2015.
- MONTUORI, P.; JOVER, E.; MORGANTINI, M.; BAYONA, J. M.; TRIASSI, M. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 25, n. 4, p. 511-518, 2008.

- MOTA, M. F. G. C.; MENDONÇA, H. A.; VEIGA, J. F. Equipamentos para produção e controle de operação da fabricação de cachaça. In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 65-90, 2020.
- MUTTON, M. J. R.; GARCIA, G.; TEIXEIRA, V.; SILVA, A. F.; COSTA, G. H. G.; FERREIRA, O. E. The clarification of sugarcane juice and the use of CA-11 yeast produces better quality cachaça. **Revista Ciência Agronômica**, v. 51, n. 4, 2020.
- NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, v. 90, 106707, 2020.
- OLIVEIRA, R. E. S.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; BARBOSA, R. B.; ALVARENGA, G. F.; NELSON, D.L. Physicochemical parameters and volatile composition of cachaça produced in the state of Paraíba, Brasil. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. 1-27, 2020.
- ORODU, V. E. Migration and degradation by volatile compounds from scent leaf (*Ocimum gratissimum*) on polyethylene terephthalate packaged water. **Chemistry and Physics of Polymers**, v. 1, p. 1-11, 2021.
- PACHECO, J. A. L.; FARIAS, R, M.; PACHECO, G. F.; PACHECO, A, P. L. Termo-oxidação acelerada em garrafas pet descartadas no meio ambiente. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.2, p. 18957-11972, feb. 2021.
- PALMAY, P.; PUENTE, C.; BARZALLO, D.; BRUNO, J. C. Determination of the thermodynamic parameters of the pyrolysis process of post-consumption thermoplastics by non-isothermal thermogravimetric analysis. **Polymers**, v. 13, 2021.
- PENG, P. L.; LIM, L. H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Sample Preparation and Analysis in Beverages: A Review. **Food Analytical Methods**. 2022.
- PIMENTEL, G. V.; ANDRADE, L. A. B. Cultura da cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 25-63, 2020.
- PORTUGAL, C. B.; SILVA, A. P.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. How native yeasts may influence the chemical profile of the Brazilian spirit, cachaça?. **Food Research International**, v. 91, p. 18–25, 2017.
- RASCÓN, A. J.; AZZOUZ A.; BALLESTEROS, E. Use of semi-automated continuous solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic and non-alcoholic drinks from Andalucía (Spain). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, p. 1117–1125, 2019.
- RIACHI, L. G.; SANTOS, A.; MOREIRA, R. F. A.; DE MARIA, C. A. B. A review of ethyl carbamate and polycyclic aromatic hydrocarbon contamination risk in cachaça and other Brazilian sugarcane spirits. **Food Chemistry**, v. 149, p. 159-169, 2014.
- RIBEIRO, M. L. D.; FERREIRA, O. E.; TEIXEIRA, V.; MUTTON, M. A. et al. Physico-chemical treatment of sugarcane juice produces quality cachaca. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 48, n. 3, p. 458-463, Jul-Sep., 2017.
- RIGHETTI, M. C.; VANNINI, M.; CELLI, A.; CANGIALOSI, D.; MAREGA, C. Bio-based semi-crystalline PEF: Temperature dependence of the constrained amorphous interphase and amorphous chain mobility in relation to crystallization. **Polymer**, v. 247, 2022.

ROCHA, J.; MENDES, A. P. Materiais em contacto com os alimentos – Plásticos na alimentação: Uma ameaça? **Acta Portuguesa de Nutrição**, v. 17, p. 28-33, 2019.

RODRIGUES, L. M. A.; SILVA, A. G.; CONSTANT, P. B. L.; OLIVEIRA, C. P.; CARVALHO, A. G. Uma dose de história: Cachaça de alambique e aguardente de coluna. **Perspectivas e Diálogos: Revista de História Social e Práticas de Ensino**, v. 2, n. 2, p. 90-108, Jul./dez, 2019.

RODRIGUES, L. M. A.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; BARBOSA, R. B.; SANTIAGO, J. A.; LIMA, L. M. Z.; NELSON, D. L. Organic contaminants in distilled sugar cane spirits produced by column and copper alembic distillation. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, 2020.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SAMPAIO, G. R.; GUIZELLINI, G. M.; SILVA, S. A.; ALMEIDA, A. P.; PINAFFI-LANGLEY, A. C. C.; ROGERO, M. M.; CAMARGO, A. C.; TORRES, E. A. F. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: Biological effects, legislation, occurrence, analytical methods, and strategies to reduce their formation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, 2021.

SANG, T.; WALLIS, C. J.; HILL, G.; BRITOVSEK, G. J. P. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. **European Polymer Journal**, 2020.

SANJAY, M. R.; MADHY, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, J. A.; TEIXEIRA, M. L.; BARBOSA, R. B.; ZACARONI, L. M.; SALES, P. F.; NELSON, D. L. Physicochemical profile and determination of volatile compounds in cachaça stored in new oak (*Quercus sp.*), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaea carbouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*) casks by SPME-GC-MS. **Journal Institute of Brewing & Distilling**. Research article. 2016.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; LUNGUINHO, A. S.; BARBOSA, R. B.; CRAVO, F. D'Carlos; GONÇALVES, G. S.; NELSON, D. L. Determination of ethyl carbamate in cachaça stored in newly made oak, amburana, jatobá, balsa and peroba vats and in glass containers. **Journal Institute of Brewing & Distilling**, v. 123, p. 572–578, 2017.

SANTIAGO, W. D.; BORGES, C. N.; BARBOSA, R. B.; MENDONÇA, H. A.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Investigation of brazilian cachaças regarding their standardization and quality. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. 1-21, 2020.

SANTOS, L. S.; RAIZER, J. L.; SOUZA, L. M.; RANGEL, A. G. P.; CHIARADIA, A. C. N. Physicochemical characteristics of cachaça samples manufactured at espírito santo state, Brazil. **Journal of Applied Pharmaceutical Sciences**, v. 6, p. 101-113, 2019.

SCHMID, P.; WELLE, F. Chemical migration from beverage packaging materials - a review. **Beverages**, v. 6, n. 37, 2020.

SCHWAN, R. F.; DIAS, D. R. Fermentação. In: CARDOSO, M. G. . In: CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de cana**. 4 ed. Lavras: Editora da UFLA, p. 91-117, 2020.

SAFAE, F. S.; SEDAGHAT, N.; SHARIF, A. Effect of packaging material and oxygen concentration on quality of Ghavoot during the storage. **J Food Sci Technol**, v. 59, n. 3, p. 879–889, 2022.

SEIF, S.; CHALLITA, G. Thermal Degradation Kinetics of Four Different Recycling Phases of Polyethylene Terephthalate Bot-tles. **Journal of Morden Polymer Chemistry and Materials**, v. 1, n. 1, 2022.

SEMANOVÁ, J.; SKLÁRSOVÁ, B.; SIMON, P.; SIMKO, P. Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked sausages by migration into polyethylene packaging. **Food Chemistry**, v. 201, p. 1–6, 2016.

SILVA, M. C. **Otimização, comparação e validação de métodos de extração e quantificação de pesticidas e HPA's em cachaça**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SILVA, J. M. da. **Cachaça - História, Gastronomia e Turismo**. São Paulo, 2020.

SILVA, D. J.; WIEBECK, H. ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants. **Journal of Polymers and the Environment**, 2022.

SILVELLO, G. C.; BORTOLETTO, A. M.; CASTRO, M. C.; ALCARDE, A.R. New approach for barrel-aged distillates classification based on maturation level and machine learning: A study of cachaça. **LWT - Food Science and Technology**, v. 140, 2021.

SOROLLA-ROSARIO, D.; LLORCA-PORCEL, J.; PÉREZ-MARTÍNEZ, M.; LOZABO-CASTELLÓ, D.; BUENO-LÓPEZ, A. Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 2022.

SOUZA, R. H. Z.; CARDOSO, M. G.; MACHADO, A. M. R.; SANTIAGO, W. D.; PEDROSO, M. P.; BRANDÃO, R. M.; OLIVEIRA, R. E. S.; BARBOSA, R. B. ALVARENGA, G. F.; CAETANO, A. R. S.; NELSON, D. L.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaças packed in bottles of polyethylene terephthalate. **Journal Food Science**. P. 1–10, 2022.

STATSOFT, Inc. **Statistica** (Data Analysis Software System), Version 10. 2011.

TÁBUA, M. C. M., CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; GONÇALVES, G. S.; BARBOSA, R. B.; LUNGUINHO, A. S.; OLIVEIRA, R. E. S.; D'AVILA, G. B.; MAGALHÃES, M. L.; NELSON, D. L. Physicochemical and chromatographic profiles of distilled sugarcane spirits produced in Mozambique. **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, p. 617-627, 2018.

TÁBUA, M. C. M., SANTIAGO, W. D.; MAGALHÃES, M. L.; FERREIRA, V. R. F.; BRANDÃO, R. M.; TEIXEIRA, M. L.; PEDROSO, M. P.; MACHADO, A. M. R.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Identification of volatile compounds, quantification of glycerol and trace elements in distilled spirits produced in Mozambique. **Journal of Food Science and Technology (JFST)**, v. 57, n. 2, p. 505–512, February 2020.

TANG, R.; LIGGAT, J. J.; SIEW, W.H. Partial discharge behaviour of biaxially orientated PET films: The effect of crystalline morphology. **Polymer Degradation and Stability**, v. 155, p. 122-129, September, 2018.

TANIGUCHI, I.; YOSHIDA, S.; HIRAGA, K.; MIYAMOTO, K.; KIMURA, Y.; ODA, K. Biodegradation of PET: Current status and application aspects. **ACS Catalysis**, v. 9, p. 4089–4105, 2019.

THOMSEN, T. B.; HUNT, C. J.; MEYER, A. S. Influence of substrate crystallinity and glass transition temperature on enzymatic degradation of polyethylene terephthalate (PET). **New BIOTECHNOLOGY**, v. 69, p. 28–35, 2022.

VERONEZE, I. B.; ONOUE, L. A.; CRUZ, S. A. Thermal stability and crystallization behavior of contaminated recycled polypropylene for food contact. **Journal of Polymers and the Environment**, 2022.

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

VILELA, A. F.; OLIVEIRA, L. S. C.; MUNIZ, M. B.; MÉLO, B. C. A.; FIGUEIREDO, M. J.; VIEIRA NETO, J. M. Assessment of sensory and physical-chemical quality, and potential for certification of cachaças from the state of Paraíba, Brazil. **Food Science and Technology**, Campinas, 41(3): 661-668, July-Sep, 2021.

WANG, B.; MATHEW, A; NAPOLITANO, S. Temperature and Thickness Dependence of the Time Scale of Crystallization of Polymers under 1D Confinement. **ACS Macro Letters**, v. 10, p. 476–480, 2021.

WANG, B.; WEN, B. Effect of functional filler morphology on the crystallization behavior and thermal conductivity of PET resin: A comparative study of three different shapes of BN as heterogeneous nucleating agents. **Composites Science and Technology**, v. 222, 2022.

WELLE, F.; FRANZ, R. Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in Poly(ethylene terephthalate) bottles. **Polymer Testing**, v. 31, n. 1, p. 93-101, 2012.

WENZL, T.; ZELINKOVA, Z. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food and Feed**. 2019.

WIDÉN, H.; LEUFVÉN, A.; NIELSEN, T. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. **Food Additives and Contaminants**, v. 21, n. 10, p. 993-1006, October, 2004.

WILL, C.; HUELSMANN, R. D.; CUNHA, H. C.; CARASEK, E. MARTENDAL, E. Improvement of dispersive liquid-liquid microextraction robustness by performing consecutive extractions: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian sugar cane spirits by GC-MS. **Separation Science Plus**, n. 1, p. 564–573, 2018.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, J. G.; VIEIRA, S. S.; NELSON, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**. v. 47, p. 536-544, 2015.

ZHU, Y.; GUILLEMAT, B.; VITRAC, O. Rational design of packaging: Toward safer and ecodesigned food packaging systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1-20, maio de 2019.