



**CARLA SOUSA**

**CACHAÇA: SUBSTÂNCIAS CONTAMINANTES  
CONTROLADAS PELA LEGISLAÇÃO**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**CARLA SOUSA**

**CACHAÇA: SUBSTÂNCIAS CONTAMINANTES CONTROLADAS PELA  
LEGISLAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte das  
exigências do curso de Engenharia de Alimentos,  
para a obtenção do título de Bacharel.

Dra. Luciana Affonso Junqueira  
Orientadora

Maira Mendonça de Castro  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2021**

**CARLA SOUSA**

**CACHAÇA - SUBSTÂNCIAS CONTAMINANTES CONTROLADAS PELA  
LEGISLAÇÃO**

**CACHAÇA – CONTAMINANT SUBSTANCES CONTROLLED BY LEGISLATION**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte das  
exigências do curso de Engenharia de Alimentos,  
para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 05 de Abril de 2021

Dra. Luciana Affonso Junqueira

Dra. Alcinéia de Lemos Souza Ramos DCA/UFLA

Ms. Felipe Furtini Haddad DCA/UFLA

Maira Mendonça de Castro DCA/UFLA

Dra. Luciana Affonso Junqueira  
Orientadora

Maira Mendonça de Castro  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) por todas as oportunidades fornecidas durante esse período.

À Deus por ter me concedido capacidade e inteligência para realizar este sonho.

Aos meus pais, Maria Geralda e Helder, por todos os esforços dedicados a mim nessa jornada e por acreditarem sempre no meu melhor. Essa conquista é graças ao apoio e amor incondicionais que vocês me deram ao longo dessa vida.

À toda a minha família, em especial, à memória dos meus avós Iracy e Beraldo, que apesar de não estarem fisicamente sempre torceram por mim.

Aos meus amigos da graduação, pela amizade, paciência e pelos momentos de alegria. Por estarem ao meu lado e contribuírem para todas as boas memórias dessa etapa.

A minha orientadora Luciana e minha Coorientadora Maira, por ter aceito me auxiliar neste momento, pelo ensinamento, ajuda, comprometimento e atenção.

A todos os professores, colaboradores e auxiliares da Universidade Federal de Lavras, por tanto contribuírem para minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

A cachaça é uma bebida amplamente consumida no Brasil. Ela faz parte da história do país, assim como se tornou um bem de consumo com cadeia produtiva consolidada e muito estudada na literatura. Uma vez que a cachaça se configura como a uma das bebidas alcoólicas mais consumida em terras brasileiras, diversos estudos são realizados com o intuito de identificar a formação de contaminantes durante o processo produtivo dessa bebida, além de desenvolver diferentes métodos para avaliar a presença e concentração desses compostos. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo promover uma revisão bibliográfica acerca dos contaminantes estudados na literatura vigente ao tema da cachaça. Os contaminantes objetos de estudo são o carbamato de etila, a acroleína, o álcool sec-butílico, o álcool n-butílico, o metanol, o cobre, o chumbo e o arsênio. Da literatura foram extraídos trabalhos que buscaram identificar e quantificar concentração desses compostos em amostras de cachaças brasileiras. Conclui-se que, apesar desses contaminantes estarem presente na cachaça naturalmente, pelos processos de destilação e fermentação, no geral apresentam-se dentro dos valores determinados pelas normas, diretrizes, instruções e leis brasileiras vigentes.

**Palavras-chave:** Aguardente. Cana. Contaminantes. Qualidade. Destilação. Alambique. Alimento Seguro.

## ABSTRACT

Cachaça is a beverage widely consumed in Brazil. It is part of the country's history, just as it has become a consumer good with a consolidated production chain that is well studied in the literature. Since cachaça is the second most consumed beverage in Brazilian lands, several studies were carried out in order to identify and systematize the production process of this drink, in addition to incorporating different methods to assess the concentration of contaminants. In this context, the present work aims to promote a bibliographic review about the contaminants studied in the current literature on the theme of cachaça. The contaminants studied are ethyl carbamate, acrolein, sec-butyl alcohol, n-butyl alcohol, methanol, copper, lead and arsenic. Works were extracted from the literature that sought to identify and quantify the concentration of these compounds in samples of Brazilian cachaças. It is concluded that, although these contaminants are naturally present in cachaça due to the distillation and fermentation processes in cachaça, in general they are within the values determined by current Brazilian rules, guidelines, instructions and laws.

**Keywords:** Brandy. Cane. Contaminants. Quality. Distillation. Still. Safe Food.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Fluxograma exemplificativo do processo de fabricação da cachaça típica brasileira. ....	13
<b>Figura 2-</b> Fórmula estrutural do Carbamato de Etila.....	22
<b>Figura 3-</b> Fórmula estrutural do Álcool Sec-Butílico.....	26
<b>Figura 4-</b> Fórmula estrutural do Álcool N-Butílico.....	27
<b>Figura 5-</b> Fórmula estrutural do Metanol. ....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Valores limites para contaminantes na cachaça. ....	19
<b>Tabela 2-</b> Documentos complementares acerca dos termos, diretrizes, tipificações e demais considerações legais acerca da cachaça.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Tabela 3-</b> Características dos componentes da aguardente e cachaça em suas concentrações mínima e máxima .....	21



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	9
2	OBJETIVOS .....	10
2.1	Objetivo geral.....	10
2.2	Objetivos específicos.....	10
3	METODOLOGIA .....	11
4	REVISÃO DE LITERATURA.....	11
4.1	Cachaça .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.1	Processo produtivo da cachaça.....	12
4.2	Contaminantes .....	17
4.2.1	Legislações e Instruções brasileiras aplicadas à Cachaça – Contaminantes.....	19
4.2.2	Carbamato de Etila (CE).....	21
4.2.3	Acroleína.....	24
4.2.4	Álcool sec-butílico.....	26
4.2.5	Álcool n-butílico.....	27
4.2.6	Metanol.....	29
4.2.7	Cobre.....	32
4.2.8	Chumbo e Arsênio.....	35
5	CONCLUSÕES .....	37
	REFERÊNCIAS .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

A Cachaça é uma bebida nomeada tipicamente e exclusivamente da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v, a 20°C. Consiste em uma das bebidas mais consumidas em território brasileiro, sendo assim há alguns anos existem diversas leis, instruções, normas e diretrizes disponibilizadas pelos órgãos brasileiros, como Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade (INMETRO), Ministério da Saúde do Brasil, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA), entre outras instituições, as quais tem o intuito de favorecer a elaboração de processos produtivos corretos e garantir a qualidade da cachaça comercializada em território nacional.

As bebidas alcoólicas fermento-destiladas, como a cachaça diferem-se umas das outras pela existência de componentes secundários que irão formar a real característica de cada bebida. Esses componentes secundários se formam juntamente com o álcool etílico durante o processo de produção da bebida. Contudo, alguns compostos são indesejáveis à bebida devido, principalmente, as suas propriedades tóxicas, cancerígenas e características que depreciam a qualidade do produto final.

A qualidade da cachaça pode ser induzida por diversos fatores, como a manipulação da matéria-prima, fermentação, destilação, envelhecimento, entre outras etapas do processo de fabricação. Em decorrência dos processos associados à fabricação da cachaça alguns contaminantes podem estar presentes no produto, tais como: Carbamato de etila, Acroleína, Álcool Séc-Butílico, Álcool N-butílico, Metanol, Cobre, Chumbo e Arsênio (MAPA, 2005). E, por isso, são substâncias controladas pela legislação brasileira.

Todos os contaminantes apresentados acima são objeto de estudo desse trabalho e são apresentados a seguir conforme o referencial bibliográfico utilizado. São apresentados estudos que se embasaram nas legislações brasileiras para avaliar a concentração de contaminantes e outras substâncias presentes em cachaças fabricadas por meio de diferentes métodos de produção. Ainda, pela literatura consultada, pôde-se apresentar as metodologias e técnicas utilizadas para capturar os dados acerca desses contaminantes, assim como desses trabalhos foram extraídos os resultados alcançados com as análises realizadas nas amostras de cachaça.

Em decorrência de incidentes envolvendo empresas de produção de bebidas em cenários artesanais, fortaleceu os debates acerca da qualidade de bebidas alcoólicas. Amplamente divulgados na mídia, os casos de contaminação comprovaram a necessidade de se estabelecer

diretrizes, normas técnicas/fiscais/legais e instruções para assegurar o consumidor e os próprios produtores.

## **2 OBJETIVOS**

Abaixo são apresentados os objetivos desse trabalho, contemplando as generalidades traçadas, assim como os objetivos específicos.

### **2.1 Objetivo geral**

Promover uma revisão bibliográfica acerca das substâncias contaminantes controladas na cachaça brasileira, regulamentadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho de conclusão de curso são:

- Descrever o processo produtivo da cachaça e como os métodos utilizados podem influenciar a presença e concentração de contaminantes;
- Revisar as legislações e instruções brasileiras vigentes no que tange ao controle dos contaminantes: carbamato de etila, acroleína, álcool sec-butílico, álcool n-butílico, metanol, cobre, chumbo e arsênio;
- Destas substâncias pretende-se abordar suas características físico-químicas, métodos de formação/contaminação durante o processo de produção da cachaça, além de como essas substâncias podem afetar a qualidade da cachaça e/ou a saúde dos consumidores;
- Apresentar trabalhos da literatura com suas respectivas metodologias para avaliar a concentração dos contaminantes em questão;
- Analisar trabalhos da literatura em que cachaças foram avaliadas e verificado se os teores encontrados respeitaram a legislação.

### 3 METODOLOGIA

Para execução deste presente trabalho, foram consultadas as bases científicas Scielo, Google Scholar, Web of Science, Scopus, acessadas pelo portal da CAPES. As palavras-chaves utilizadas nas buscas foram: “*beverage*”, “*contaminants*”, “*cachaça*”, “*sugar cane spirit*”, “*ethyl carbamate*”, “*composition*”, “*Chemical analysis*”. As buscas foram efetuadas em janeiro de 2021. Os artigos foram selecionados utilizando-se os seguintes critérios: relevância do periódico (fator de impacto JCR), número de citações e relevância do artigo para o tema do trabalho de conclusão de curso.

Além disso, foram consultados sites de órgãos regulamentadores como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

### 4 REVISÃO DE LITERATURA

#### 4.1 Cachaça

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, sendo a segunda bebida alcoólica mais consumida no país. De acordo com a Instrução Normativa N° 13, de 29 de junho de 2005 do MAPA, a cachaça pode ter graduação alcoólica de 38% a 48% v/v a 20°C, sendo obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo da cana-de-açúcar. Essa instrução, também estabelece sobre um conjunto de requisitos como produção, classificação, padronização, registro, fiscalização e inspeção para a cachaça produzida no Brasil (MAPA, 2005).

Conforme citado por Montenegro (2009), os primeiros registros de uma bebida obtida pela destilação foi no auge do Império Romano, o aguardente (*acqua ardens*). Os Árabes foram os primeiros a fabricar equipamentos para produzir uma bebida destilada, inclusive bem parecidos com os de hoje em dia, como os alambiques, a partir desses instrumentos a primeira bebida que os Árabes produziram foi chamada de *arack*.

Há relatos que a primeira plantação de cana-de-açúcar no Brasil foi em meados de 1504, pelo fidalgo judeu de Portugal Fernão de Noronha, também existem narrações que o primeiro engenho de açúcar foi construído em 1516, na Feitoria de Itamaracá, criada pelo Rei D. Manuel no litoral de Pernambuco. Ainda que não se tem registros reais de onde a primeira cachaça foi

produzida, há grandes indícios de que foi no Brasil em algum engenho dentre os anos de 1516 e 1532, sendo assim, o primeiro destilado da América Latina (SILVA, 2008).

Outros relatos descrevem que a cachaça seria da época dos escravos, decorrente da produção da rapadura, a qual era utilizada para adoçar. Como o processo de produção da rapadura, consistia em moer a cana, ferver o caldo e depois resfriar em formas, ocasionalmente o caldo fermentava, formando uma bebida, nomeada de cagaça. Entretanto, esse produto era jogado fora, porque não cumpria o propósito de adoçar. Porém alguns escravos ao invés de jogar fora tal bebida, consumiam e isso acarretava mais ânimo, para continuarem os seus afazeres. Portanto, com o tempo, essa bebida foi sendo aprimorada, dando origem a cachaça (MONTENEGRO, 2009)

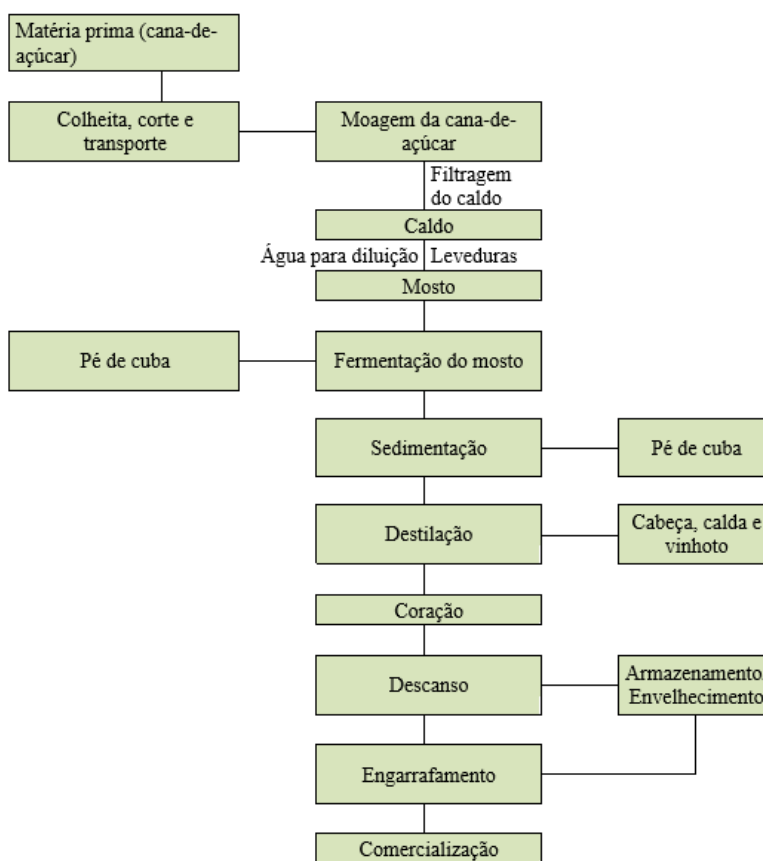
Em relação a denominação cachaça, existem histórias que relatam que o nome *cachaza* proveria do vinho que era consumido na Espanha e em Portugal. Também vindo do nome cagaça, existe uma segunda vertente, em decorrência da borra do caldo de cana residual da produção do açúcar. A terceira hipótese relata que o nome pode ter sido inspirado na fêmea do cachaço, um porco selvagem de carne dura, onde utilizavam o aguardente para amaciá-la (ALCARDE, SOUZA e BELLUCCO, 2010).

O termo “cachaça” é de uso exclusivo dos brasileiros no comércio internacional, conforme estipulado no artigo 22 do Acordo sobre Aspectos dos Direitos de Propriedade Intelectual relacionados ao Comércio, aprovado, como parte integrante do Acordo de Marraqueche, pelo Decreto Legislativo nº 30, de 15 de dezembro de 1994, e promulgado pelo Decreto nº 1.355, de 30 de dezembro de 1994. Além disso, o Decreto nº 4.062, de 2001 estabelece que o uso da expressão “cachaça” é restrito aos produtores estabelecidos no país e somente poderá ser usada para indicar o produto que atenda às regras gerais estabelecidas na Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994, e no Decreto no 2.314, de 4 de setembro de 1997.

#### **4.1.1 Processo produtivo da cachaça**

A produção da cachaça ocorre da seguinte forma: a cana é colhida, transportada e recebida na planta de processamento sendo devidamente higienizada e moída. O caldo da cana-de-açúcar obtido é decantado e diluído a 15° Brix. Coloca-se esse caldo para fermentar e depois de fermentado é destilado e separa-se então as frações: cabeça, coração e cauda. Uma fração do destilado (coração) é então armazenada, passa pelo envelhecimento, engarrafamento e comercialização (CARDOSO, 2001; JÚNIOR et al., 2011). A Figura 1 apresenta a cadeia produtiva da cachaça de alambique.

**Figura 1** – Fluxograma exemplificativo do processo de fabricação da cachaça típica brasileira.



**Fonte:** adaptado de Souza, et al, (2013).

A partir do fluxograma mencionado, desmembraremos as etapas mais importantes envolvidas no processo de fabricação da cachaça de alambique e que podem interferir na qualidade do produto final.

Existem dois tipos de colheita em um canavial para a produção de cachaça, o estilo mecânico, o mais recente, e o estilo manual, apesar de ser mais antigo é o mais eficiente. A coleta da matéria-prima reflete em todo o trabalho desenvolvido no campo antes da colheita, sendo um etapa de extrema importância (CARDOSO, 2001).

A colheita manual consiste em um trabalho braçal pesado, a qual apresenta riscos para o executor, visto que é realizada com ferramentas de corte, dos tipos facões e foices. A cana é cortada bem rente ao nível do solo, para evitar perdas e brotações aéreas, sem a renovação das raízes anteriores. Por último, a cana é colocadas e empilhadas em carretas ou caminhões e direcionada até o alambique para ser feita a lavagem e higienização, sendo preparada para ser moída e processada (SOUZA et al., 2013).

A cana é recebida no alambique, a primeira etapa consiste na limpeza, retirando folhas que vieram junto do canavial, em seguida, é lavada para retirada de sujidades, higienizada e

então moída. Quando a cana é moída, ocorre a separação do caldo e do bagacilho. Esse bagacilho é geralmente utilizado para geração de energia para a caldeira no próprio alambique. O bagaço é queimado na caldeira, substituindo o óleo combustível e a lenha (FAPESP, 1998). A cana depois de moída é peneirada para a retirada dos sólidos e acrescentada de água para correção do Brix (concentração de sólidos solúveis), esse líquido é denominado mosto (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

De acordo com Cardoso (2001) o processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar consiste no desdobramento do açúcar (sacarose) em álcool, mas dependendo de como essa transformação é realizada, pode-se obter uma maior ou menor quantidade de cachaça e conseqüentemente um produto de melhor ou pior qualidade. A fermentação tem início quando é adicionado o inóculo ao caldo de cana na dorna de fermentação. Duas etapas são realizadas, sendo a primeira a propagação do microrganismo, que é feita sob intensa aeração e em caldo diluído com teores de açúcar próximo a 5° Brix, concentrações mais altas prejudicam a respiração da célula, que é indispensável para um crescimento eficiente. A segunda etapa é a fermentação, na qual o caldo adicionado deve apresentar teores de açúcar entre 14 e 16° Brix, igual na primeira etapa. Concentrações acima de 16° Brix podem resultar em fermentações mais lentas e, frequentemente, incompletas, reduzindo o rendimento e a qualidade da bebida produzida.

Para a fermentação de cachaças podem ser utilizados dois tipos de fermentos: a levedura conhecida como "selvagem" ou "endógena") e a levedura "industrial", ambas pertencentes a espécie *Saccharomyces cerevisiae*. A fermentação "natural" ou "espontânea" envolve a inoculação natural do caldo da cana-de-açúcar por microrganismos presentes no ambiente local (microbiota). Como a quantidade de cepas de *S. cerevisiae* na microbiota é baixa, requer um método para aumentar sua população, conhecido como preparação do "pé-de-cuba". Sendo assim, suplementos nutricionais, como o farelo de arroz, farinha de milho e soja são misturados com o caldo de cana para acelerar a reprodução do *S. cerevisiae* endógena (SERAFIM; FRANCO, 2015).

As leveduras endógenas são mais utilizadas na produção de cachaças artesanais, mas também podem ser usadas na produção em larga escala. As leveduras industriais são comumente aplicadas em destilarias brasileiras em escala industrial pois apresentam a quantidade necessária de fermento para começar a fermentação, evitando múltiplos processos e, conseqüentemente, possíveis riscos de contaminação. Atualmente, existe uma preocupação crescente com o isolamento de linhagens industriais de leveduras para serem usadas na produção de cachaça e também quanto à avaliação de suas capacidades para produzir compostos

químicos que contribuem positivamente para a qualidade sensorial da cachaça (VILELA, 2005; CARDOSO, 2006; LABANC et al., 2006; SOUZA et al., 2003).

Na fermentação alcoólica do caldo de cana, o açúcar se decompõe em duas substâncias principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Existem vestígios de outros compostos químicos, chamados produtos secundários, como ácidos carboxílicos, metanol, éter, aldeído e álcoois superiores. Alguns desses produtos possuem características indesejáveis como formaldeído, benzaldeído, que tem efeito narcótico, furfural e carbamato de etila (CE), provavelmente cancerígeno (LABANCA et al., 2006).

Existem alguns fatores que afetam a fermentação alcoólica como: aeração/agitação, concentração de açúcares, acidez (pH), temperatura, nutrientes e microrganismos contaminantes (CARDOSO, 2001).

Na produção em pequena escala ou em destilações em alambiques, durante o processo, o destilado é separado em três frações diferentes, através de operações chamadas cortes, as quais visam melhorar a qualidade da bebida ou o teor alcoólico. No primeiro corte (fração da cabeça) tem um volume equivalente a 5-10% do volume total de destilado, a segunda fração, ou coração, é coletada quando o teor do álcool atinge 55% (v/v) e acaba em torno de 38% (v/v), o que corresponde a 75-80% do volume total do destilado. A última fração, cauda, é recolhida quando o teor alcoólico do destilado está abaixo de 38% (v/v), o que corresponde a cerca de 10% do volume total de destilado. Geralmente a cabeça e a cauda são descartadas ou utilizadas por alguns produtores no próximo lote de destilação (SERAFIM, et al, 2012).

Segundo Capobianco, Oliveira e Cardeal (2013), a parte líquida (caldo fermentado) é constituída por água (88% a 93%) e álcool (7% a 12%), e também por componentes secundários ou congêneres que, embora em pequenas quantidades, são os responsáveis pelo sabor e aroma do produto. Sendo eles: álcoois amílicos, isoamílicos, propílicos, butílicos, isobitílicos, os aldeídos, os ácidos, os ésteres, e o furfural; os contaminantes orgânicos (metanol, acroleína, glicerina e carbamato de etila) e os contaminantes inorgânicos (chumbo, arsênio e cobre).

A destilação propicia a purificação de substâncias (por meio da separação dentro de uma mistura) e a concentração de componentes formados na fermentação. Entre os processos de destilação têm-se os métodos monodestilação (tradicional), bidestilação, e redestilação. A monodestilação se dá a partir da fermentação do mosto de cana com a composição de substâncias sólidas, gasosas e líquidas. No processo de monodestilação do vinho, o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) se mantém dissolvido em pequenas proporções em estado gasoso, sendo que os compostos sólidos são constituídos principalmente por partículas de leveduras e bactérias,



açúcares e sais minerais que não fermentaram, além de impurezas físicas em suspensão (FRANCO, 2008; SILVA et al., 2020).

A bidestilação foi proposta para se obter um composto destilado mais neutro antes de ser envelhecido, onde tal processo pode estar presente tanto em alambiques intermitentes, quanto em colunas contínuas. Inicialmente a cachaça passa por um processo de destilação até que praticamente todo álcool presente seja recuperado. Sendo assim, o destilado resultante (20 a 24% v/v) é submetido a uma nova destilação, onde há a separação entre a “cabeça” (10%), o “coração” (80%) e a “cauda” (10%) – parâmetros da destilação tradicional da cachaça. O produto final contendo destilado alcoólico simples corresponde à fração “coração” com teor alcoólico mais elevado, com características sensoriais mais brandas e composição padronizada. A bidestilação agrega aromas mais agradáveis com baixo teor de acidez, proporcionando uma qualidade superior à cachaça. Essas melhorias se devem à separação das partículas indesejáveis como os aldeídos, o metanol, o carbamato de etila, entre outros compostos prejudiciais ao organismo e à qualidade sensorial da bebida (FRANCO, 2008; SILVA, et al, 2020).

Já a redestilação promove uma melhor seleção das frações voláteis desejadas, conseguindo bons resultados com a redução da acidez e dos teores de cobre, ésteres, metanol, furfural, carbamato de etila, entre outros compostos. As frações da “cabeça” e da “cauda” são redestiladas por produtores para maior rendimento, ao passo que as especificações legais do produto são mantidas (VILELA, 2005). Esse processo surgiu como uma prática dos produtores ao redestilar misturas de cachaças prontas (38-38% de álcool) após diluição a valores em torno de 30% de álcool ou menores. Na segunda destilação são agrupadas as frações iniciais (cabeça) e finais (cauda) resultando também a fração “coração” – processo similar à bidestilação. Tal fração (cabeça) corresponde a um volume médio equivalente a 1,5% do volume da carga do aparelho posto a destilar, onde a fração “coração” deve apresentar uma concentração alcoólica média de 67% v/v a 20°C (FRANCO, 2008; SILVA, et al, 2020).

Após a destilação o produto é acondicionado/engarrafado, armazenado e transportado em condições que impeçam a sua contaminação, alteração e contra danos aos recipientes ou embalagens. Além disso, os veículos de transporte devem realizar as operações de carga e descarga fora dos locais de elaboração da bebida (SOUZA, et al, 2013).

O envelhecimento da cachaça é descrito pela Instrução Normativa Nº 13 de 2005 do MAPA onde são estabelecidos os parâmetros correspondentes a cachaça envelhecida que deve conter no mínimo 50% de Cachaça envelhecida em recipiente em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L em um período superior a um ano. Já a cachaça *premium* se refere à bebida que contém 100% de aguardente de cana/cachaça que passou pelo

processo de envelhecimento em recipiente de madeira apropriado (700 L), em um período de no mínimo um ano. Ainda, a cachaça extra premium corresponde à bebida que apresentar 100% de aguardente de cana/cachaça envelhecida em recipientes de madeira com volume máximo de 700 L, onde o período mínimo de envelhecimento é de três anos (MAPA, 2005; CRAVO, 2017).

O processo de envelhecimento em barris de madeira é uma das etapas mais significativas do processo, para agregação de valor e qualidade sensorial à cachaça. Durante o envelhecimento, ocorrem reações químicas que geram cor e leve decréscimo no teor alcoólico, além produzir também ácidos e aldeídos aromáticos. Os diferentes tipos de madeira dos tonéis contribuem qualitativamente e quantitativamente, com substâncias adicionadas à bebida, transformando de acordo com o tipo de madeira e com as substâncias químicas nelas contidas, tornando a cachaça mais leve e agradável. Os principais compostos extraídos da madeira do barril são óleos voláteis, fenóis, açúcares, glicerol, não voláteis ácidos orgânicos e substâncias tânicas. Esses compostos modificam o sabor, aroma e cor da bebida (ANJOS et al., 2011).

Vilela (2011) apontou que os compostos fenólicos como o ácido gálico, o ácido vanílico, a vanilina, o ácido siríntrico, cumarina, entre outros, assim como a capacidade antioxidante e de formação de congêneres estão associados ao processo de envelhecimento. Segundo Bortoletto e Alcarde (2015) a madeira é um sistema biológico complexo, composto por várias macromoléculas, principalmente celulose, hemicelulose, lignina e componentes secundários, como pectinas, proteínas e elementos inorgânicos. Esses diferentes compostos favorecem reações no sistema madeira-bebida. E não se comportam da mesma maneira em um destilado.

Como todo produto comercializado deve garantir a sua qualidade e segurança, a Cachaça não seria diferente. Todo o processo produtivo da bebida e seus controles são importantes, principalmente por manter as propriedades do produto como cor, sabor, odor, limpidez, garantindo também a ausência de componentes estranhos, controlar os limites das substâncias que são nocivas à saúde (CARDOSO, 2001).

Por Padrão de Identidade e Qualidade entende-se a especificação qualitativa e quantitativa da composição, apresentação e estado sanitário da bebida, os quais estão vigentes e estabelecidos pela IN 13, DE 29/06/05, o padrão estabelecido pela legislação, tem a finalidade de padronizar a cachaça e proteger a saúde do consumidor (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2005).

## 4.2 Contaminantes

A cachaça de alta qualidade deve atingir certos parâmetros para que não represente um perigo para a saúde do consumidor. Substâncias contaminantes podem estar presentes na bebida, sendo elas compostos que não trazem nenhum benefício à bebida, seja no sabor, no aroma, na aparência, etc. Esses compostos são tóxicos e impróprios ao consumo. São formados por reações que acontecem durante o processo de fermentação, destilação, armazenamento em barris de madeira e também na higienização destas etapas de processamento. Sensorialmente essas substâncias podem ser classificadas como não desejáveis e tóxicas para saúde do consumidor (CARDOSO, 2001; PEREIRA et al., 2003; ANJOS, 2010).

Segundo Vicente (2011) os compostos contaminantes devem estar dentro dos níveis aceitáveis pela legislação brasileira. Contaminantes como os congêneres, o carbamato de etila, a acroleína, o metanol, o diacetil, devem ser controlados durante o processo de envelhecimento da cachaça, assim como os compostos toxológicos devem ser verificados com o intuito de controlar a cumarina, furânicos (furfural e hidroximetilfurfural), álcoois superiores, ésteres (acetado de etila), aldeídos (aldeído acético), da mesma maneira que como os contaminantes sec-butanol e n-butanol.

O propósito principal da legislação é padronizar a composição química das bebidas, a fim de proteger a saúde do consumidor. Portanto, estabelece os limites para contaminantes orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes nas bebidas. A qualidade química da cachaça está relacionada a baixas concentrações de compostos contaminantes, sendo eles: o carbamato de etila, a acroleína, o álcool sec-butanol, o álcool n-butanol, o metanol, o cobre, o chumbo e o arsênio, como apresentado na tabela 1 (PEREIRA, et al, 2003; ANJOS, 2010). Uma vez que esses compostos em quantidades elevadas são extremamente perigosos, sendo que existem estudos que apontam esse elemento como possivelmente cancerígenos (VILELA, et al, 2007; GUIMARÃES, 2011; ALCARDE, et al, 2011; VICENTE, 2011).

Os autores completam que o controle de qualidade nos alambiques em território nacional ainda não é uma realidade, onde os parâmetros estabelecidos pelas Instruções Normativas, Leis, Decretos e Normas brasileiras no que concerne aos contaminantes não são observados, ou mesmo obedecidos. Na portaria número 276 de 2009 o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) estabeleceu a quantidade máxima de metal em 0,25 mL por 100 mL de álcool anidro (INMETRO, 2009).

**Tabela 1-** Valores limites para contaminantes na cachaça.

	<b>CONTAMINANTE</b>	<b>LIMITE MÁXIMO</b>
ORGÂNICOS	Carbamato de etila (CE)	150 µg/L de cachaça
	Acroleína	5 mg/100mL de álcool anidro
	Álcool sec-butílico	10 mg/100mL de álcool anidro
	Álcool n-butílico	3 mg/100mL de álcool anidro
	Metanol (Álcool metílico)	50 mg/100mL de álcool anidro
INORGÂNICOS	Cobre	5 mg/L
	Chumbo (Pb)	0,20 mg/kg
	Arsênio (As)	0,10 mg/kg

**Fonte:** Adaptado de MAPA (2005); MAPA (2009); MINISTÉRIO DA SAÚDE (2013).

#### 4.2.1 Legislações e Instruções brasileiras aplicadas à Cachaça – Contaminantes

A partir do inciso V do artigo 18 da Estrutura Regimental da Autarquia, aprovada pelo Decreto Nº 6275, de 28 de novembro de 2007, o Inmetro lançou a Portaria Inmetro Nº 161, de 4 de junho de 2009, publicada no Diário Oficial da União. Essa portaria tem como objetivo estabelecer os critérios para o Programa de Avaliação da Conformidade para Cachaça, com foco na conformidade, através do mecanismo de certificação voluntária, atendendo aos requisitos da Instrução Normativa Nº 13 do MAPA. Entre outros documentos complementares a Tabela 3 apresenta algumas normas, decretos, instruções, entre outros documentos legais no que concerne à cachaça (MAPA, 2005; INMETRO, 2009; MAPA, 2009).

A Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005 (MAPAb, 2005) alterou por sua vez a Portaria nº 76 de 27 de novembro de 1986, a qual aprovou o Manual Operacional de Bebidas e Vinagre, onde constam o Modelo de Manual da Qualidade, o Protocolo de Validação de Métodos Físico-Químicos, o Protocolo de Cálculo da Incerteza Associada às Medições e os Métodos de Análise de Bebidas Fermentadas, Destiladas, Não Alcoólicas e de Vinagre, que passam a constituir padrões oficiais para análise físico-química de bebidas e vinagre.

**Tabela 2-** Documentos complementares acerca dos termos, diretrizes, tipificações e demais considerações legais acerca da cachaça.

<b>DOCUMENTO</b>	<b>BREVE DESCRIÇÃO</b>
Instrução Normativa N° 5, de 31 de março de 2000	Aprovou o regulamento técnico para a fabricação de cachaças e vinagres, inclusive vinhos e derivados da uva e do vinho, dirigido aos estabelecimentos que especifica.
Decreto N° 4062, de 21 de dezembro de 2001	Definiu as expressões "cachaça", "Brasil" e "cachaça do Brasil" como indicações geográficas e dá outras providências.
Instrução Normativa N° 13, de 29 de junho de 2005	Aprovou o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça.
Instrução Normativa N° 20, de 25 de outubro de 2005	Aprova, na forma do anexo à presente instrução normativa, as normas relativas aos requisitos e procedimentos para registro de estabelecimentos produtores de aguardente de cana e de cachaça, organizados em sociedade cooperativa e os respectivos produtos elaborados.

**Fonte:** adaptado de Inmetro (2011).

As recomendações legais brasileiras, no que concerne à cachaça, estabeleceu que os aspectos toxicológicos estão vinculados aos compostos fenólicos associados com outras substâncias – extraídas durante o envelhecimento da cachaça. Além desses componentes associados à bebida, ao longo do processo de envelhecimento outros compostos também devem ser analisados, tais como os congêneres, o carbamato de etila, o metanol e a acroleína, o 2-butanol, o 1-butanol, o cobre, o chumbo e o arsênio, tudo isso para garantir a qualidade produto (MAPA, 2005; VICENTE, 2011).

Posteriormente, a Instrução Normativa n° 13, de 29 de junho de 2005, foi alterada para a Instrução Normativa n°58, de 19 de dezembro de 2007 (MAPA, 2007), onde os Padrões de Identidade e Qualidade (PIDs) para a aguardente de cana-de-açúcar e cachaça, foram estabelecidos novamente pela legislação brasileira. Segundo essa instrução, revisada da portaria 371 (MAPA, 1974) a legislação nacional, por meio do MAPA, estabeleceu alguns padrões de identificação para assegurar a qualidade da bebida. A Tabela 2 apresenta algumas características físicas e químicas para a cachaça oriunda da cana-de-açúcar, assim como estabelecida pela legislação brasileira.

**Tabela 3-** Características dos componentes da aguardente e cachaça em suas concentrações mínima e máxima.

COMPONENTE	UNIDADE	LIMITES	
		MÍNIMO	MÁXIMO
Graduação alcoólica (aguardente)	% v/v de álcool etílico a 20°C	38	54
Graduação alcoólica (cachaça)	% v/v de álcool etílico a 20°C	38	48
Sacarose, em açúcar refinado, invertido ou glicose	gL <sup>-1</sup>	6	30
Acidez volátil, em ácido acético	mg/100mL de álcool anidro	-	150
Ésteres, em acetato de etila		-	200
Aldeídos, em aldeído acético		-	30
Furfural		-	5
Álcool sec.-butílico (butanol-2)		-	10
Álcool butílico (butanol-1)		-	3
Álcoois superiores		-	360
Congêneres		200	650
Álcool metílico		-	20
Acroleína		-	5
Carbamato de Etila		µg/L	-
Cobre	mg/L	-	5
Arsênio	µg/L	-	100
Chumbo	µg/L	-	200
Extrato seco	gL <sup>-1</sup>	-	6

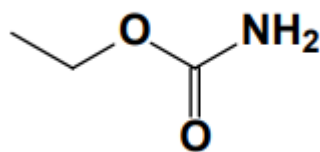
Fonte: Adaptado de MAPA (1974); MAPA (2005), MIRANDA (2005); MAPA (2007).

#### 4.2.2 Carbamato de Etila (CE)

O carbamato de etila ( $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) possui características potencialmente genotóxicas e carcinogênicas, podendo causar também adenomas pulmonares, papilomas de pele e hemangiomas hepáticos (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002; VILELA, 2005). A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) reclassificou há pouco tempo o CE para o 2º grupo (provavelmente cancerígeno para humanos) (IARC, 2014).

Pode ser conhecido também como uretana ou etiluretana, sendo um éster do ácido carbâmico, sem odor, sabor levemente amargo e salino refrescante. Apresenta a fórmula estrutural conforme a Figura 2 (ANJOS, 2010).

**Figura 2-** Fórmula estrutural do Carbamato de Etila.



**Fonte:** EFSA Journal, 2007.

Sendo formado naturalmente em iogurtes e pães, mas principalmente em bebidas fermentadas/destiladas como a cachaça, o rum, vinho, cerveja, saquê, uísque, entre outros. Outras vias possíveis que contribuem para formação desse aldeído nas bebidas destiladas são: degradação de aminoácidos, reações entre o etanol e o ácido cianídrico catalisado pelo cobre ou pela oxidação de compostos insaturados induzidos pela radiação ultravioleta (VICENTE, 2011). Considerando as vias possíveis pelas quais o carbamato de etila pode ser formado, por relação de ácido isociânico ou ciânico com etanol, a decomposição do ácido ciânico pode estar associada as reações que deflagram a formação de CE. O ácido ciânico (HOCN) e o ácido isociânico (HNCO) existem naturalmente em equilíbrio e estima-se que a concentração máxima do HOCN se dá em torno de 0,2% da soma de isômeros, sendo que o aumento da temperatura favorece a formação de HNCO. Em aguardentes o pH em torno de 4,5 em uma fração considerável do cianeto adicionado, encontra-se protonado nestas condições. (GALINARO, 2011).

Durante a produção da cachaça o CE surge do processo de destilação, e na etapa de armazenamento da bebida, onde pode ser observada a concentração desse composto em recipientes de madeira e vidro. Em etapas posteriores à destilação a formação do CE depende de fatores determinantes como a temperatura, a iluminação local, o pH e também o período de armazenamento. O método mais utilizado para determinação do CE em bebidas alcoólicas é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), sendo que ele pode ser determinado também pela cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (MENDONÇA, 2014).

Mendonça (2014) também diz que o CE se forma quando os glicosídeos cianogênicos são degradados por enzimas, gerando assim o cianeto. Posteriormente, o cianeto é oxidado a cianato, reagindo com o etanol, e finalmente produzindo o CE.

O primeiro país a definir uma legislação específica no que concerne a concentração de carbamato de etila (CE) em bebidas foi o Canadá, através do “*Health and Welfare Department*”, que serviu de base para outras nações. Os valores limites para concentração de carbamato de etila em cachaças, determinado pela legislação brasileira é de 150 µg/L (VILELA, 2005; FRANCO, 2008; MAPA, 2007; MAPA, 2008).

No trabalho de Andrade-Sobrinho et al. (2002) os autores analisaram a influência das do tipo de destilação e do material de construção do aparelho de destilação de cachaça na formação de CE. O processo contínuo geralmente utiliza condensadores de cobre na parte descendente do fluxo. A associação do aço inox com o cobre se apresenta como uma solução eficiente para os problemas sensoriais inerentes aos destilados. O cobre age como catalisador das reações de oxidação de compostos sulfurados que são desagradáveis aos sentidos. Entretanto, se o cobre for utilizado como material único na elaboração do condensador, isso pode favorecer a formação de carbamato de etila. Nas partes ascendentes do fluxo, quando se usa cobre, os íons de cianeto contribuem na diminuição desse aldeído dentro do alambique, transferindo menos cianeto ao condensador e, por fim, reduzindo a concentração de carbamato de etila.

Vicente (2011) analisou a concentração de contaminantes de compostos fenólicos e de congêneres, como o CE em cachaças envelhecidas em barris de vinte litros de diferentes madeiras, tais como: itauba, jaboty, timborana, carvalho, bálsamo, jequitibá, cerejeira, courbaril, peroba e carvalho. O carbamato de etila foi determinado pelo método de GC/MS (Cromatografia Gasosa Acoplado ao Espectrômetro de Massas) com monitoramento seletivo de íons. Do estudo elaborado pelo autor ele identificou que as madeiras bálsamo, timborada, courbaril, jequitibá, carvalho, itauba e jaboty são as mais indicadas para o envelhecimento, onde apresentam uma capacidade maior de antioxidante. Já os barris de cerejeira e peroba foram dados como não indicados pois apresentaram aumento na concentração do carbamato de etila e de cumarina.

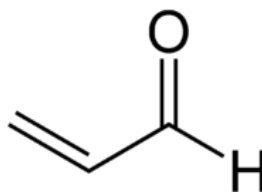
Galinaro (2011) analisou em seu trabalho a concentração do CE em aguardentes, sendo que o autor identificou que nas amostras que sofreram mais uma etapa de destilação houve redução de até 92% na concentração desse composto. Inerente ao processo de destilação, a formação completa do CE ocorreu em um torno de dez dias. O excedente de ureia presente na cachaça se perde pelos processos de aquecimento da destilação, com a formação essencialmente de ácido isociânico, o qual contribui com a origem do CE por reação com o etanol. Ainda, o autor concluiu que o teor de CE se eleva em função da concentração alcoólica do meio, atingindo um valor máximo a 69% v/v.



### 4.2.3 Acroleína

A Acroleína (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O) é um aldeído também conhecida como 2-propenal, se refere a um composto extremamente tóxico, irritante aos olhos e ao nariz, sendo também responsável pelos aromas penetrantes e apimentados agregados à bebida. Suas características físicas e químicas são: líquido amarelo com sabor amargo e odor picante (ZACARONI, 2011).

**Figura 2** – Fórmula estrutural da Acroleína.



**Fonte:** Adaptado de Saubageol et al., 2000.

Se forma através de bactérias termofermentativas, ou ainda pela desidratação do glicerol na presença de ácidos a quente quando em contato com as superfícies metálicas, considerando o cenário dos alambiques e até por contaminação bacteriana durante a destilação do mosto fermentado. Como resultado das ações realizadas pelas leveduras ao longo dos primeiros estágios de fermentação, forma-se aldeídos e cetonas, sendo que já ao final desse processo ele tende a desaparecer. (VILELA, 2005; CARDOSO, 2006; SANTIAGO, 2013; RODRIGUES, 2013; GUIMARÃES, 2013).

Como citado anteriormente, de acordo com os valores citados nas Tabelas 1 e 2, o limite superior estabelecido pela legislação quanto a concentração de acroleína na cachaça é de 5,0 mg/100 mL (VILELA, 2005; FRANCO, 2008; MAPA, 2007; MAPA, 2008).

No trabalho elaborado por Nascimento et al., (1997) os autores buscaram por identificar algumas variações de aldeídos em cachaças comercializadas no Brasil na época. O estudo dos autores realizou análises por cromatografia líquida de alta performance de dezoito aldeídos em aguardente de cana-de-açúcar brasileira e outras aguardentes internacionais. Os aldeídos foram separados por cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa como 2,4-dinitrofenilhidrazonas (DNPHs). Uma separação cromatográfica muito boa foi alcançada para dezoito diferentes aldeído-DNPHs. Os autores explanaram que os tempos de retenção dos aldeídos alifáticos saturados aumentaram de acordo com a massa molecular, enquanto os

aldeídos alifáticos insaturados efluíram antes dos saturados. Entre os aldeídos encontrados pelos autores estava a acroleína, o formaldeído, o benzaldeído, o isovalrealdeído, o valeraldeído e propionaldeído

Zacaroni et al, (2011) avaliaram, caracterizaram e quantificaram contaminantes em aguardentes de cana, inclusive o teor de acroleína nessas bebidas. Foram avaliadas doze amostras oriundas do sul do estado de Minas Gerais. Especificamente para coletar os teores de acroleína nas bebidas foram empregados reagentes contendo permanganato de potássio, ácido cromotrópico, 2,4-dinitrofenil-hidrazina (99%), bissulfito de sódio, ácido cético, anilina. A metodologia para quantificar a acroleína consistiu na derivação da amostra para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Das amostras identificou-se que o teor máximo de acroleína foi de 7,45 mg/100mL de álcool anidro, acima do valor estabelecido pela legislação brasileira.

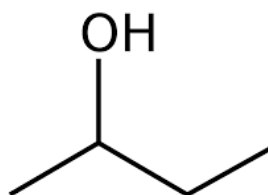
Santiago et al., (2012) propuseram avaliações em amostras de cachaças provenientes de diferentes tipos de madeira nos tonéis, sendo eles o carvalho, o louro-canela, balsamo, castanheira e a cerejeira. Entre outros compostos fenólicos os autores pesquisaram a concentração de acroleína nas amostras. Os reagentes empregados para análise de acroleína foram o padrão de acroleína (*SigmaAldrich*), ácido sulfúrico e etanol absoluto (*Merck*), e 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) (*Acros Organics*). A determinação dos compostos fenólicos e da acroleína foram realizadas utilizando-se a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os autores explicaram que o excesso de 2,4-dinitrofenilidrazina ocasiona a conversão quantitativa dos aldeídos nas bebidas alcoólicas destiladas aos derivados 2,4-DNPHs. Dos resultados apresentados, podem-se observar concentrações inferiores ao limite estabelecido pela legislação, com exceção de duas amostras que apresentaram valores baixos para graduação alcoólica e alto para concentração de acroleína.

Ribeiro (2016) propôs em seu trabalho a avaliação na concentração de acroleína em cachaças produzidas no interior de São Paulo, assim como analisou outros contaminantes tais como o acetaldeído, ésteres, álcoois superiores (propílico, isobutílico, isoamílicos). Avaliando-se acidez da cana, observou-se que a matéria prima pode ter entrado em deterioração a partir da primeira coleta, com ligeiro aumento da acidez total, provavelmente por estar em período de final de safra com a presença de precipitação e temperaturas elevada. Ao considerar o teor de acroleína nas bebidas, somente as bebidas resultantes da fermentação utilizando-se o fermento natural detectou-se valores de acroleína superiores ao especificado na legislação, independente do tratamento ou não do caldo. Todavia quando foi utilizado o fermento selecionado não foram detectadas nas amostras valores expressivos de acroleína.

#### 4.2.4 Álcool sec-butílico

O álcool sec-butílico ou 2-butanol tem sua fórmula molecular ( $C_4H_{10}O$ ), e fórmula estrutural como mostrado na figura 3, é um contaminante oriundo da fermentação, e apresenta baixa toxicidade. (MAPA, 2005; MIRANDA, 2005).

**Figura 3-** Fórmula estrutural do Álcool Sec-Butílico.



**Fonte:** Dias, 2021.

De acordo com a instrução os valores limites para o álcool sec-butílico (2-butanol) ( $C_4H_{10}O$ ) é de 10 mg/100mL (MAPA, 2005; MIRANDA, 2005). Conforme proposto pelo MAPA através da Instrução Normativa número 13 (2005) a concentração máxima para os álcoois superiores permitida é de 360 mg/100mL de álcool anidro, favorecendo a conformidade de cachaças que outrora eram consideradas fora dos padrões propostos pela instrução.

Miranda (2005) em seu trabalho realizou avaliações físico-químicas de cachaças comercializadas sobre a influência da radiação na qualidade da bebida armazenada em tonéis de carvalho. A autora elaborou análises cromatográficas para calcular a concentração de aldeídos, ésteres e os álcoois superiores (n-propílico, álcool isobutílico e álcoois isoamílicos) em noventa e quatro amostras de cachaças. A autora informou que dependendo do dispositivo utilizado no processo de destilação, o teor dos álcoois superiores pode variar bastante no produto final. Como resultado das análises feitas a autora concluiu que não houve diferença nos teores desses componentes em função dos tratamentos e dos tempos de envelhecimento. Especificamente, a irradiação pesquisada pela autora não alterou o teor desses álcoois superiores nas amostras de cachaças averiguadas.

Vicente (2011) analisou os congêneres, tais como o álcool sec-butílico, em um lote de cachaça de Alagoas, Brasil, armazenadas em nove tipos diferentes de barris de madeira. A autora identificou que sob as condições experimentais em cachaças não envelhecidas e envelhecidas em barris de courbaril, peroba-do-campo, balsamo, jequitibá, cerejeira, timborana,

jabota, itauba e carvalho branco, em períodos regulares de três em três meses. A concentração desse álcool na cachaça não envelhecida foi de 2,28 mg/100mL de álcool anidro, além disso a concentração do contaminante nas cachaças depois de 18 meses foi melhor que o limite de quantificação de 0,63 mg/100mL de álcool anidro. Nas demais amostras de cachaça envelhecida não foram encontradas diferenças significativas de álcool sec-butílico.

Silva et al. (2020) buscaram com seu trabalho determinar a influência de métodos de destilação (simples, dupla e red destilação) na composição química de aguardentes de cana, mediante análises de componentes voláteis, tais como os álcoois superiores. Na red destilação, foram testadas diluições do destilado alcoólico para resultar em flegmas com 30%, 40% e 48% de etanol (v/v) para a destilação. Os autores identificaram que os processos de bidestilação e red destilação reduziram a presença do álcool sec-butílico (mg/100mL de álcool anidro). A aguardente monodestilada e os destilados alcoólicos das aguardentes bidestilada e red destiladas apresentaram composição química de compostos voláteis e de contaminantes dentro das especificações da legislação brasileira. Ainda, a amostra que havia sido apenas monodestilada apresentou maiores concentrações de ácido acético, aldeído acético, acetato de etila, álcool propílico, álcoois superiores, furfural e coeficiente de congêneres.

#### 4.2.5 Álcool n-butílico

O Álcool n-butílico apresenta fórmula molecular  $C_4H_9OH$ , e também é conhecido como 1-butanol ou n-butanol, sua fórmula estrutural está mostrada na figura 4. Composto sem coloração, que tem o odor de álcool e se mistura com a água, ademais é irritante aos olhos e à pele, pode causar efeitos no sistema nervoso central e ouvido, quando a exposição é repetida ou prologada (VILELA, 2005; CARDOSO, 2006; SANTIAGO, 2013; RODRIGUES, 2013; GUIMARÃES, 2013).

**Figura 4-** Fórmula estrutural do Álcool N-Butílico.



**Fonte:** Santiago et al, 2020.

De acordo com a Instrução Normativa N° 13, de 29 de junho de 2005 do MAPA, o 1-butanol é formado na fermentação em consequência da contaminação pela bactéria “*Clostridium acetobutylicum*”, sendo sua toxicidade alta. A concentração deste contaminante permitida pela legislação é de no máximo 3 mg/ 10 mL de álcool anidro.

De acordo com Vicente (2011), um dos principais álcoois superiores encontrados na cachaça é o Álcool n-butílico que tem sua formação dada também através da aeração do mosto, temperaturas altas e o pH na fermentação.

Vilela (2005) propôs um estudo de adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de alambiques fabricantes de cachaça. Para a determinação de acetaldeído, acetato de etila, álcoois superiores (isoamílico, isobutílico, n-butílico, sec-butílico e n-propílico), furfural, metanol e grau alcoólico real, 100mL de cada amostra de cachaça foi inicialmente destilada em microdestilador de aquecimento por eletrodo. Um volume de 20mL do destilado foi recolhido em balão volumétrico de 100mL, o qual foi completado com água destilada e em seguida homogeneizado. A concentração média de álcoois superiores totais nas amostras analisadas foi de 297,6 mg/100 mL álcool anidro. A soma dos álcoois isoamílico, isobutílico, n-butílico e sec-butílico foi de 198,1 mg/100 mL AA. Em seis das vinte e cinco amostras analisadas os teores do álcool n-butílico foram maiores do que o determinado pela legislação brasileira. Foi concluído pelo estudo que as Cachaçarias necessitam de uma fiscalização maior no processo de produção e nas Boas Práticas de Fabricação, já que 92,6% não alcançaram a classificação dada como “boa”, levando a comprovar que o BPF influencia na concentração dos compostos, assim como nos álcoois superiores.

Vicente (2011) analisou em seu trabalho composição de cachaças provenientes de barris constituídos de diferentes madeiras. Entre os compostos estudados pela autora, os contaminantes fenólicos e o álcool n-butílico foram analisados. A determinação de álcool n-butílico feita por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). A cada três meses foram coletados dados dos nove tipos de barris, onde foram coletadas sessenta e uma amostras, sendo sete não envelhecidas e cinquenta e quatro amostras envelhecidas nos diferentes tipos de madeira. Em nenhuma das amostras a autora identificou a presença desse contaminante.

Bortoletto, Silvello e Alcarde (2014) avaliaram a qualidade química e microbiológica do caldo da cana-de-açúcar influenciada pela concentração de carbamato de etila (CE) e congêneres voláteis na cachaça como o álcool n-butílico. Os autores explanaram sobre a influência do tratamento térmico do caldo da cana-de-açúcar, da suplementação com ureia e da dupla destilação sobre a concentração de congêneres voláteis e contaminantes da cachaça. Em

todas as análises os teores de metanol, sec-butanol e n-butanol ficaram abaixo dos limites máximos permitidos. A destilação dupla reduziu esses contaminantes em 63%, 57% e 12%, respectivamente. A suplementação com ureia não afetou a concentração desses contaminantes nos destilados.

Bortoletto e Alcarde (2015) determinaram a composição química da aguardente e cachaça de cana-de-açúcar brasileira e compararam aos padrões de identidade e qualidade estabelecidos pela legislação nacional. Compostos voláteis e contaminantes estabelecidos pela legislação brasileira foram avaliados em 268 amostras de cachaça coletadas nas principais regiões produtoras. Dentre as amostras, 50,7% não atendiam aos padrões de identidade e qualidade brasileiros. Contaminantes (carbamato de etila, cobre, n-butanol e 2-butanol), álcoois superiores e acidez volátil foram os componentes que apresentaram mais irregularidades. As análises de aldeído acético, acetato de etila, metanol, álcoois superiores (n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico), n-butanol, 2-butanol e ácido acético foram realizadas usando GC com detecção de ionização de chama (previamente também realizadas pelos autores em outro trabalho em 2013). O n-butanol (ou n-butílico) foi detectado em aproximadamente 21 amostras (7,7%), num total de 268 estudadas.

Silva et al, (2020) propuseram análises de cachaças provenientes de métodos de destilação simples, dupla e redestilação, contemplando a composição química das aguardentes de cana, mediante análises de componentes voláteis e contaminantes como o álcool n-butílico. Na redestilação, foram testadas diluições do destilado alcoólico para resultar em flegmas com 30%, 40% e 48% de etanol (v/v) para a destilação. As análises acerca desse contaminante foram realizadas pela técnica de cromatografia gasosa. Assim como com outros contaminantes, o álcool n-butílico foi diminuindo ao passo que os processos de destilação eram aprimorados, acrescentando mais etapas de refino da bebida. Na aguardente monodestilada a concentração desse álcool foi de 1,66%, já na amostra redestilada esse teor foi de 0,74% aproximadamente.

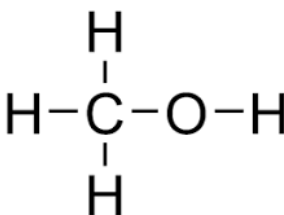
#### **4.2.6 Metanol**

O metanol é um composto orgânico da família dos álcoois, podendo ser chamado também de álcool metílico, sua fórmula molecular é  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sendo a fórmula estrutural como mostrado na Figura 5. A concentração do metanol acarreta na diminuição do pH sanguíneo, com interferência direta no sistema respiratório (CARDOSO, et al., 2012; VOLPE, 2013).

Segundo Baru et al, (2019) a presença de metanol nas cachaças deve ser controlada e analisada, principalmente, devido aos riscos que esse contaminante representa para a saúde humana.

A intoxicação pro metanol após a ingestão de cachaça, relatadas em algumas localidades do Brasil, ocorreu pelo mal acondicionamento da bebida em locais inadequados, como tambores e bombonas que foram utilizadas para envasar metanol industrial e combustível (VILELA, 2005).

**Figura 5-** Fórmula estrutural do Metanol.



**Fonte:** Capobiango; Oliveira; Cardeal, 2023.

Pela legislação brasileira a concentração máxima de metanol em cachaças é de 50 mg/100mL de álcool anidro (MAPA, 2005). É um líquido incolor, tóxico, altamente inflamável e solúvel em água (SANTIAGO et al, 2020).

Em bebidas alcoólicas, esse contaminante se forma pela hidrólise da pectina, oriunda de enzimas microbianas ou ácidos do mosto. Na cachaça, a formação desse composto se dá sobretudo quando não é feita a filtração do caldo de cana, então a fermentação ocorre na presença de uma quantidade significativa de bagacilho (VILELA et al., 2007)

Conforme Cardoso (2001) entre os contaminantes da cachaça, o metanol relaciona-se com os efeitos da ressaca, sendo originado da degradação da pectina, sendo encontrado juntamente com o etanol. A pectina é um carboidrato contido nas plantas, que ao ser degradado produz como subproduto o metanol. Esse álcool não é desejado em alimentos e bebidas, uma vez que ele está associado a problemas respiratórios. Vicente (2011) esclareceu que o etanol e o metanol são metabolizados a partir das mesmas enzimas (álcool desidrogenase – ADH, e aldeído desidrogenase – ALDH). Rapidamente o metanol distribui-se pelo corpo, onde é oxidado pelo ADH do fígado à formaldeído, sendo que posteriormente é convertido em ácido fórmico pela ALDH. No organismo, por meio de um processo lento, o ácido fórmico é desintoxicado pela via folato-dependente até ser convertido em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Cardoso, Lima-Neto e Franco (2003) analisaram a influência do material do destilador na composição química final de aguardentes de cana. Foram validadas amostras de vinhos (caldos de cana fermentados), fornecidas por indústrias de bebidas da cidade de Pirassununga (SP), onde foram destiladas em colunas de vidro *Pyrex* de dimensões 1,50 m/20 mm, recheadas com esponjas de diferentes materiais, tais como cobre, aço inox, alumínio ou esferas de porcelana. No que se refere ao metanol, os autores identificaram que as concentrações desse contaminante foram ( $\text{mgL}^{-1}$ ) retiradas a partir da média de três destilações distintas, com os seguintes resultados: no destilador contendo cobre 1,82; aço inox 1,15; alumínio 5,82; porcelana 0,61. As amostras destiladas em colunas de alumínio possuem em sua composição uma ligeira contribuição de íons sulfato e metanol.

No trabalho de Vilela, et al, (2007) os autores determinaram as composições físico-químicas de cachaças do sul de Minas Gerais (MG) considerando também as misturas contidas nessas bebidas. Eles analisaram os teores de etanol, acidez volátil, aldeídos, cobre, ésteres, álcoois superiores totais e metanol, além dos álcoois propanol-1, isobutanol e 3-metil-butanol-1. Partindo da Instrução Normativa número 13 (MAPA, 2005), os autores analisaram vinte e uma amostras de cachaças aleatórias de diferentes regiões do sul de MG. Entre os álcoois superiores o propanol, butanol, 2- metilpropanol-1 e 3-metilpentanol-1 foram selecionados e quantificados por cromatografia gasosa no cromatógrafo Shimadzu CG 17A, com injeção manual, detector de ionização e chama, coluna DB-WAX, fase estacionária polietileno glicol (30 m/0,25 mm/0,25 mm), temperatura de 150°C para o injetor e o detector. No que se refere ao metanol, os autores identificaram que não houve concentração expressiva desse contaminante nas amostras analisadas.

Miranda et al, (2008) explanaram que as baixas concentrações de metanol em bebidas devem-se ao teor de matérias pécticas originadas da cana-de-açúcar ser reduzido. Consequentemente, o teor de álcool metílico em seus destilados também se apresenta em baixa concentração. Inclusive no trabalho elaborado pelos autores eles avaliaram por trezentos e noventa dias o perfil da composição química da aguardente sob envelhecimento em tonéis de carvalho de 20 L. Após o período total de armazenamento, a aguardente apresentou maiores concentrações de acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural, álcoois superiores, congêneres, extrato seco e tanino. Já a concentração do metanol não apresentou variações expressivas, assim como do etanol.

No trabalho de Volpe (2013) a autora avaliou as características físico-químicas de cachaças industriais e artesanais comercializadas no Centro-Norte do Paraná (PR). A autora analisou a concentração do metanol considerando 100 mL de álcool anidro, seguindo a



legislação vigente de limite máximo de 20 mg/100 mL de álcool anidro. A autora coletou seis amostras de cachaças divididas em artesanais e industriais, sendo que nenhuma delas demonstrou concentração de metanol excedente aos padrões estabelecidos pelas normas brasileiras vigentes.

#### 4.2.7 Cobre

O Cobre (Cu) é considerado essencial ao organismo em pequenos níveis, como estabelecido pelo Recommended Dietary Allowance, na quantidade de 1,5 a 3,0 mg por dia para adultos. À vista disso, quando deficiente no organismo causa disfunção cardíaca, aumento de lipoproteínas de baixa densidade e elevação da fração de colesterol de alta densidade. E seu excesso pode causar interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas (RDA,1998).

Cardoso, Lima-Neto e Franco (2003) explicaram que o cobre é um nutriente essencial para o funcionamento adequado de vários sistemas enzimáticos importantes. Entretanto, a presença de elevadas concentrações de cobre na aguardente é indesejável, pois é prejudicial à saúde humana, pois em excesso tende a se acumular no sangue e com isto esgotar as reservas de zinco do cérebro. Altos níveis de cobre causa oxidação da vitamina A, diminui a vitamina C, provocando dores musculares e nas juntas, distúrbios no aprendizado, depressão e fadiga.

A presença de cobre nas aguardentes brasileiras deve-se principalmente à dissolução da parede interna do alambique pelos componentes da aguardente durante o processo de destilação. A utilização de equipamentos de cobre nos alambiques é favorável à produção de aguardentes finas, tendo uma qualidade sensorial melhor, pois reduz a acidez, os níveis de aldeídos e compostos sulfurosos, os quais conferem sabor e odor estranhos à bebida (LÉAUTÉ, 1990, apud, CAVALHEIRO, et al, 2003; PINTO, et al, 2005; CARDOSO, 2006).

Pela legislação brasileira a concentração máxima de cobre em cachaças é de 5,0 mg/L (MAPA, 2005). É um composto, tóxico, altamente inflamável e solúvel em água (SANTIAGO et al, 2020).

O INMETRO (2011) se embasou na Instrução Normativa Nº 13 do MAPA (MAPA, 2005) com o objetivo de fornecer aos laboratórios uma ferramenta efetiva para determinação de cobre e chumbo em cachaça utilizando suas metodologias de rotina segundo a NBR ISO/IEC 17025. Conforme apontado pelo Relatório Final de Proeficiência em Cachaça, o cobre que é formado a partir do processo de destilação, onde os equipamentos são feitos desse material é de difícil eliminação do organismo devido à afinidade do cobre com os grupamentos de muitas

proteínas e enzimas e ao longo do tempo acentua sua toxicidade. Esses metais são chamados de bioacumulativos, que têm efeitos cumulativos no organismo, dando surgimento as intoxicações crônicas que podem causar doenças neurológicas, aumento de doenças alérgicas, dermatoses, perda cognitiva, entre outras.

No trabalho elaborado por Pinto et al, (2005) os autores fizeram ensaios para determinar a concentração de cobre e zinco em cachaças do Vale do Jequitinhonha (Minas Gerais). Através da espectrometria de absorção atômica com chama e usando calibração por ajuste de matriz, os autores analisaram cinquenta e duas amostras de cachaça em solução aquosa com 40% v/v em etanol. Os autores explicaram que os principais métodos mencionados na literatura para determinação de Cu e Zn em cachaça envolve o uso de Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e métodos correlacionados, espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrofotometria molecular no UV-VIS. Das análises, dezoito cachaças excederam o limite permitido pela legislação brasileira. A determinação dos metais cobre e zinco em bebidas alcoólicas é particularmente importante devido a toxicidade, principalmente considerando o alto consumo de cachaça no Brasil.

Cavalheiro et al, (2003) avaliaram sete cachaças de diferentes procedências, onde os autores utilizaram análises espectrofotométrica para avaliar o teor de cobre, antes e após envelhecimento (em pequenos tonéis de carvalho) durante seis meses. Os autores separaram o processo de destilação do vinho em as frações do destilado correspondente à cabeça, coração e cauda. A partir da solução estoque de 1000 mg/L de cobre preparou-se por diluição as soluções de trabalho. Por fim, os autores identificaram que os teores de cobre diminuíram consideravelmente após o envelhecimento chegando a atingir reduções de até 74,1% desse contaminante nas cachaças estudadas, sendo assim os valores são dados como permitidos pela legislação que é de 5mg/l. Além disso, das amostras não-envelhecidas, somente a obtida na destilação em alambique de aço inoxidável não cobre.

Labanca et al, (2006) verificaram a qualidade das aguardentes produzidas em Belo Horizonte (MG) com relação aos teores de cobre. As setenta e uma amostras de cachaça e de aguardente de cana foram coletadas aleatoriamente no mercado consumidor da cidade, no período de maio de 2003 a março de 2004. Os teores de cobre foram determinados por leitura direta utilizando espectrômetro de absorção atômica. O cobre foi detectado em todas as amostras de aguardente analisadas em teores que variaram de 0,05 a 8,10mg/L, sendo o teor médio de 2,30mg/L, sendo que 7% dessas amostras possuíam teores de cobre superior ao determinado pela legislação brasileira (5mg/L). Em recortes demográficos realizados na cidade

mineira, os menores teores de cobre foram detectados em amostras da região metropolitana, na qual nenhuma amostra apresentou teor de cobre acima do estabelecido pela legislação vigente.

Com o objetivo de determinar a composição físico-química de cachaças artesanais produzidas no sul do estado de Minas Gerais e suas misturas, Vilela et al, (2007) coletaram aleatoriamente vinte e uma amostras de cachaças. Os valores das concentrações de cobre foram preocupantes, constatou-se que quatorze amostras estavam acima do limite permitido, três em condições limites e somente duas abaixo do índice ideal para a exportação. A análise dos álcoois superiores por cromatografia gasosa foi realizada somente para as cinco cachaças com menor teor de cobre e para a mistura preparada com igual proporção entre elas. Os autores explicaram que nos alambiques esse metal é proveniente de uma má assepsia desses locais, pois nos alambiques confeccionados com cobre há normalmente a formação do azinhavre, carbonato básico de cobre  $[CuCO_3(OH)_2]$ , que, no momento da destilação se arrasta pelos vapores ácidos e alcoólicos da cachaça.

No período de 2011 a 2013, Bortoletto e Alcarde (2015) estudaram 268 amostras de cachaça. As amostras de bebidas produzidas nos estados brasileiros de São Paulo (58%), Minas Gerais (26%), Ceará (4%), Pernambuco (3%), Paraíba (3%), Paraná (2%), Rio Grande do Sul (2%), Rio de Janeiro (1%) e Espírito Santo (1%) foram adquiridas nos mercados locais. O número de amostras de cada marca variou de duas a quatro, dependendo da disponibilidade. De acordo com os resultados, apenas 27,5% das amostras analisadas apresentaram teores de cobre abaixo de 2mg/L, limite máximo aceito pela União Europeia para importação de cachaça, por exemplo. Uma relação positiva foi observada entre o teor de cobre e a acidez volátil nas amostras de cachaças analisadas. Destilados com maior acidez resultaram em cachaças com maiores teores de cobre devido à capacidade do ácido acético de solubilizar o cobre metálico oxidado do pote, ainda o levando para a bebida.

Viana et al, (2020) avaliaram vinte e sete diferentes marcas brasileiras de cachaça envelhecida, produzidas e comercializadas no estado da Bahia. A quantificação do cobre foi realizada por espectrofotometria utilizando um espectrofotômetro *Shimadzu UV -160-1PC* na região visível do espectro a 546 nm de acordo com a metodologia descrita no Manual Operacional de Bebidas e Vinagres da Instrução Normativa nº 24 de 09/08 do MAPA. Os resultados foram comparados com os valores de absorvância de uma curva analítica previamente construída usando sulfato de cobre como padrão primário. As reações colorimétricas foram realizadas nas amostras de cachaças sem redestilação. Das amostras analisadas 14,81% do total apresentaram teor de cobre acima do limite máximo permitido pela legislação de 5mg/L.

#### 4.2.8 Chumbo e Arsênio

Devido à cachaça possuir uma elevada concentração de etanol (de 38% a 48%), onde não há risco de desenvolvimento de microrganismos patogênicos, sem riscos microbiológicos, segundo as análises de perigos e pontos críticos de controle, o que transforma o processo produtivo em etapas simples e assertivas. Ao se realizar análises acerca da produção de cachaças em alambiques, entre os perigos químicos comprovadamente importantes têm-se os metais pesados como chumbo (Pb), cobre (Cu) e arsênio (As). O arsênio é um contaminante que apresenta elevado potencial tóxico ao organismo humano, com elevada ação carcinogênica em valores acima de 15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (VILELA, 2005; CARDOSO, 2006; TEIXEIRA, 2013).

Entre os aspectos do arsênio, pode se apresentar no estado cristalino, incolor, quebradiço, inodoro, sendo que quando é aquecido é oxidado formando o óxido arsenioso ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Relatos na literatura demonstraram seu uso para envenenamento, pois ele compõe como elemento majoritário em herbicidas arseniacais orgânicos usados em plantações de cana-de-açúcar. Já recentemente, ele foi modificado para explorar suas funções terapêuticas através do trióxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) em tratamentos contra a leucemia onde os estudos apontaram sua contribuição na indução das células cancerígenas a passar por apoptose, ou autodestruição celular (LOU, et al, 2013 apud TEIXEIRA, 2013).

O Chumbo é um elemento tóxico aos seres humanos, nos adultos a grande exposição pode causar neuropatia periférica e nefropatia crônica. Mas em crianças tem um efeito maior, podendo ocorrer efeitos nocivos ao sistema nervoso. Além de tudo, a exposição do homem a esse composto resulta em disfunções nos sistemas gastrointestinal e reprodutivo (GOYER, 1991).

O chumbo e o arsênio podem estar presentes nas bebidas em decorrência do uso de certos tipos de embalagens oriundas de soldas de ligas metálicas endurecidas do material adotado na construção do destilador, conforme Cardoso (2006).

De acordo com o MAPA (2005), pela legislação a concentração máxima de Chumbo é de 200  $\mu\text{g}/\text{L}$ , já do Arsênio é menor, com a máxima de 100  $\mu\text{L}^{-1}$ , em cachaças.

Existem relatos do uso do arsênio em medicamentos e também em ativos agroquímicos, o que pode contaminar o meio ambiente. Inclusive o Ministério da Saúde do Brasil e o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceram valores máximos de concentração desse contaminante em 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  em água potável. Entre as técnicas para determinar a

concentração do arsênio em bebidas e alimentos, têm-se as técnicas eletroanalíticas que esboçam o teor e os traços de metalóides diversificados, as técnicas volumétricas que utilizam pequenas quantidades de reagentes, sendo capazes de analisar as diferentes formas inorgânicas e orgânicas desse elemento e ainda, os eletrodos compostos por pasta de carbono podem ser associados às técnicas volumétricas, agregando melhor seletividade e reatividade (TEIXEIRA, 2013).

Para determinar a concentração de chumbo em cachaças, Tavares (2010) desenvolveu um eletrodo modificado com nano tubos de carbono e ácido ascórbico. Por meio de trabalhos anteriores, a autora elaborou três eletrodos contendo: 60% de pó de carbono (*Synth*), 25% ácido ascórbico (*Sigma-Aldrich*) e 15% óleo mineral (*Vetec*); 60% de pó de carbono, 10% MWCNT (*Nanolab*), 25% ácido ascórbico e 15% óleo mineral; 45% de pó de carbono, 10% MWCNT, 23% ácido ascórbico e 22% óleo mineral. O método eletroanalítico desenvolvido pela autora consistiu em três etapas, sendo depósito, redissolução anódica e renovação da superfície eletródica. A determinação do chumbo em amostras comerciais de cachaça de cana foi realizada pelo método de adição de padrão, pois análises anteriores mostraram que, neste caso, os interferentes não comprometeram os resultados das cinco amostras de cachaças analisadas.

No trabalho elaborado por Pereira (2012) a autora analisou os níveis de congêneres e de outros contaminantes como o chumbo e o arsênio em cachaças comercializadas no Brasil. A autora analisou vinte e três marcas de cachaça produzidas industrialmente e em larga escala, sendo que o método utilizado por ela consistiu no uso de solventes e reagentes de solução eletrolítica de alúmen de potássio/cloreto de sódio e as soluções de cobre, chumbo, arsênio, nitrato de paládio e nitrato de magnésio foram utilizados nos procedimentos. A autora utilizou a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite para determinar a concentração do chumbo e do arsênio. A partir dos resultados foi demonstrado que a concentração, tanto o chumbo quanto o arsênio, nas amostras ficaram abaixo dos limites de quantificação 10 µg/L e 8 µg/L para cada composto respectivamente.

Sá et al, (2017) caracterizaram, a partir de parâmetros físico-químicos, uma cachaça artesanal da zona da Mata de Minas Gerais, com o intuito de identificar a concentração de, entre outros compostos, o chumbo. As amostras foram identificadas e conduzidas ao laboratório à temperatura ambiente ao abrigo da luz, utilizando papel alumínio, até o momento da análise. Os parâmetros almejados foram determinados de acordo com as normas de análise estabelecidas pela Instrução Normativa nº 13 de 2005 do MAPA. O resultado da quantificação de chumbo foi de 0,233 µg/L, valor esse inferior ao limite máximo estabelecido pela legislação vigente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da revisão apresentada conclui-se que assegurar o controle dos teores dos compostos contaminantes favorece e garante a posição de consumo da cachaça enquanto um patrimônio brasileiro. As legislações, instruções, diretrizes e normas deflagradas com o intuito de padronizar a qualidade desse produto são fundamentais para garantir essa qualidade, segurança do consumo e nortear os estudos elaborados desse contexto.

A partir do referencial bibliográfico consultado pôde-se observar que os estudos acerca da qualidade da cachaça são voltados, em boa parte, para entender e quantificar dados sobre todo o processo produtivo dessa bebida, e como ele promove a concentração de contaminantes indesejados. Diferentes metodologias são utilizadas para capturar os dados referentes aos teores de contaminantes como o carbamato de etila, a acroleína, o álcool sec-butílico, o álcool n-butílico, o metanol, o cobre, o chumbo e o arsênio. Uma vez que esses contaminantes são controlados pela legislação brasileira vigente, seus valores limites devem ser respeitados para não lesar o consumidor final, assim como para promover sempre a melhor experiência ao ingerir a cachaça.

Os processos produtivos aos quais as matérias-primas da cachaça são submetidas podem originar compostos indesejados. Tais processos são estudados na literatura, onde cada etapa é analisada separadamente, assim como os resultados dos processos de destilação e fermentação fomentam as análises envolvendo a concentração de contaminantes em cachaças.

Dados vistos nos referenciais apresentados mostram que ainda não é realidade nacional o controle de qualidade nos alambiques, visto que os parâmetros estabelecidos pelas Instruções Normativas, Leis, Decretos e Normas brasileiras no que se refere aos contaminantes não são observados, ou mesmo obedecidos.

## REFERÊNCIAS

- ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A. D.; BELLUCO, A. E. D. S. Volatilization Kinetics of Secondary Compounds From Sugarcane Spirits During Double Distillation in Rectifying Still. **Scientia Agricola**, 67, p. 280-286, 2010.
- ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de Etila em Bebidas Alcoólicas (Cachaça, Tiquira, Uísque e Grapa). **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1074-1077, 2002.
- ANJOS, J. P. D.; CARDOSO, M. D. G.; SACZK, A. A.; DÓREA, H. S.; SANTIAGO, W. D.; MACHADO, A. M. R.; ZACARONI, L. M.; NELSON, D. L. Evolution of the Concentration of

Phenolic Compounds in Cachaça During Aging in an oak (*Quercus* sp.) Barrel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1307-1314, 2011.

ANJOS, Jeancarlo Pereira. **Compostos Fenólicos e Carbamato de Etila: Caracterização e Quantificação em Diferentes Períodos do Envelhecimento da Cachaça de Carvalho (*Quercus* sp.)**. 155 p. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2010.

BARU, A. S.; REIS, D. A.; FERREIRA, L. R.; SILVA, R. C.; OLIVEIRA, A. P. M.; SALIBA, W. A. Avaliação do Efeito da Concentração de Sacarose no Tempo de Fermentação e Neteor de Metanol na Cachaça Artesanal. **Journal of Extract Sciences**, v. 21, n. 1, p. 15-19, 2019.

BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Chemical and Microbiological Quality of Sugar Cane Juice Influences the Concentration of Ethyl Carbamate and Volatile Congeners in Cachaça. **Institute of Brewing & Distilling**, v. 121, p. 251-256, 2014.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Aging Marker Profile in Cachaça is Influenced by Toasted Oak Chips. **Journal of the Institute of Brewing**, 121, n. 1, p. 70-77, 2015.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Assessment of Chemical Quality of Brazilian Sugar Cane Spirits and Cachaças. **Food Control**, v. 54, p. 1-6, 2015.

CAPOBIANGO, M.; OLIVEIRA, E. S.; CARDEAL, Z. L. Evaluation of Methods Used for the Analysis of Volatile Organic Compounds of Sugarcane (Cachaça) and Fruit Spirits. **Food Analytical Methods**, 6, n. 3, p. 978-988, 2013.

CARDOSO, M. D. G. **Produção de Aguardente de Cana**. Editora UFLA, 2001. 340 p.

CARDOSO, M. D. G. **Análises físico-químicas de aguardente**. Editora UFLA, 2001. 264 p.

CARDOSO, M. G.; CAMPOS, G. A.; SILVA, R. A.; SANTOS, C. D.; PINTO, A. P.; SILVA, C. F. **Cachaça: qualidade e produção**. Disponível em: [www.canabrazil.com.br/cachaca.../11-cachaca-qualidade-e-producao](http://www.canabrazil.com.br/cachaca.../11-cachaca-qualidade-e-producao). Acesso em: 01 agosto 2020.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do Material do Destilador na Composição Química das Aguardentes de Cana - Parte II. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 165-169, 2003.

CAVALHEIRO, S. F. L.; SOBRINHO, L. G. A.; FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B. Influência do Envelhecimento no Teor de Cobre em Cachaças. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba (PR), v. 21, n. 1, p. 99-108, 2003.

CRAVO, Francieli D'Carlos. **Composição de Cachaças Obtidas de Cinco Variedades de Cana-de-Açúcar e a Correlação da Presença de Dhurrin na Cana com o Carbamato de Etila**. 74 p. 2017. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência ds Alimentos. Universidade Federal de Lavras. 2017.

DIAS, Diogo Lopes. **Nomenclatura usual para álcoois**; Mundo Educação. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/nomenclatura-usual-para-alcoois.htm>>. Acesso em 16 de março de 2021.

EXPERT, J. E. Definição de Cachaça, entenda as diferenças entre os diversos tipos de cachaça - Mundo da Cachaça | Cachaça Express. 2020.

EUROPEAN Food Safety Atuthority. **The EFSA Journal**, v551, p. 1-44, 2007.

FRANCO, Alessandra de Cássia. **Redestilação da Cachaça**. 66 p. 2008. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2008.

GALINARO, Carlos Alexandre. Da Formação e Controle de Carbamato de Etila em Aguardentes. 125 p. 2011. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011.

GUIMARÃES, Rosimeire Alves. **Produção de Aguardente Utilizando o Sorgo Sacarino (*Sorghum Bicolor* (L.) Moench)**. 103 p. 2013. Tese de Doutorado. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2013.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade (INMETRO). **Portaria número 276, DE 24 DE SETEMBRO DE 2009**. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001497.pdf>. Acesso em: 01 de agosto de 2020.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade (INMETRO). **Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Cachaça - 3ª rodada Parâmetros: Chumbo e Cobre**. Relatório Final - N° 001/11. 2011. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/relatorio-final-cachaca-3.pdf> >. Acesso em: 01 de agosto de 2020.

International Agency for Research on Cancer (IARC). **Monographs of the Evaluation of the Carcinogenic Risks to humans**, 2014. Disponível em: < <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/08/14-002.pdf> >. Acesso em: 05 de fevereiro 2021.

JÚNIOR, J. C. B.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. M. D. A. T. K.; MARQUES PEREIRA, J. A. *et al.* Ethyl-Carbamate Determination by Gas Chromatography–Mass Spectrometry at Different Stages of Production of a Traditional Brazilian Spirit. **Food Chemistry**, 129, n. 4, p. 1383-1387, 2011.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R. J. D. C. F. Determinação dos Teores de Cobre e Grau Alcoólico em Aguardentes de Cana Produzidas no Estado de Minas Gerais. **Química Nova**, 29, p. 1110-1113, 2006.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Portaria número 371 - PIQ do Vinagre, 09 DE SETEMBRO, 1974**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/portaria-no-371-de-1974-piq-do-vinagre.pdf/view>. Acesso em: 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Decreto número 4851. Instrução Normativa N° 13, 29 DE JUNHO 2005**. 2005. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-13-de-29-de-junho-de-2005.pdf>. Acesso em: 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Instrução Normativa N° 28, DE 08 DE AGOSTO DE 20014**. 20014. 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 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Instrução Normativa N° 20, DE 25 DE OUTUBRO DE 2005**. 2005a. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-20-de-25-de-outubro-de-2005.pdf>. Acesso em: 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Instrução Normativa N° 20, DE 25 DE OUTUBRO DE 2005**. 2005b. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=13717>. Acesso em: 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Instrução Normativa N° 24, DE 08 DE SETEMBRO DE 2005**. 2005c. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=13576>. Acesso em: 13 de maio.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **Instrução Normativa N° 58, DE 19 DE DEZEMBRO DE 2007**. 2007. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18365>. Acesso em: 13 de maio.



MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. **A cachaça no Brasil - Dados de Registros de Cachaças e Aguardentes**. 2019.

MENDONÇA, João Guilherme Pereira. **Análise de Carbamato de Etila em Cachaças de Alambique Produzidas por Levedura Seleccionada e Fermentação Espontânea**. 128 p. 2014. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria Nº 685, DE 27 DE AGOSTO DE 1998**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/portaria-no-685-de-27-de-agosto-de-1998.pdf>. Acesso em 15 junho 2020.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada Nº 42, 29 DE AGOSTO DE 2013**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-42-de-29-de-agosto-de-2013.pdf>. Acesso em: 29 de junho de 2020.

MIRANDA, Mariana Branco de. **Avaliação Físico-Química de Cachaças Comerciais e Estudo da Influência da Irradiação Sobre a Qualidade da Bebida em Tonéis de Carvalho**. 2005. Dissertação de Mestrado (Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz") - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORRI, J.; ALCARDE, A. R. Perfil Físico-Químico de Aguardente Durante Envelhecimento em Tonéis de Carvalho. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 28, p. 84-89, 2008.

MONTENEGRO, M. **Breve história da cachaça brasileira: "da colônia aos dias atuais"**. Biblioteca 24 horas, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; MARQUES, J. C.; NETO, B. S. L.; KEUKELEIRE, D.; FRANCO, D. W. Qualitative And Quantitative High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Aldehydes in Brazilian Sugar Cane Spirits and Other Distilled Alcoholic Beverages. **Journal of Chromatography**, v. 782, p. 13-23, 1997.

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

PEREIRA, Elaine Virginia dos Santos. **Níveis de Congêneres, Carbamato de Etila e Outros Contaminantes em Vodcas e Cachaças de Consumo Popular no Brasil**. 92 p. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife. 2012.

PINTO, F. G.; ROCHA, S. S.; CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; SILVA, J. B. B. Determinação de Cobre e Zinco em Cachaça por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama Usando Calibração por Ajuste de Matriz. **Revista Analytica**, v. 17, p. 48-50, 2005.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA - CASA CIVIL. **Decreto número 4062, DE 21 DE DEZEMBRO DE 2001**. Disponível em: <  
[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2001/D4062.htm#:~:text=DECRETO%20N%C2%BA%204.062%2C%20DE%2021,vista%20o%20disposto%20no%20art](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2001/D4062.htm#:~:text=DECRETO%20N%C2%BA%204.062%2C%20DE%2021,vista%20o%20disposto%20no%20art). Acesso em: 20 junho de 2010.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA - SECRETARIA GERAL. **Decreto número 9658, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2018**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2018/decreto/D9658.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2018/decreto/D9658.htm). Acesso em 04 agosto 2020.

RECOMMENDED DIETARY ALLOWANCES. **Subcommittee on the Tenth Edition of RDAs**. Washington: National Academic, 1998. Cap.10, p.195-246

- RIBEIRO, Mara Lucia Dias. **Qualidade de Cachaça em Função do Tratamento do Caldo e Tipo de Fermento**. 52 p. 2016. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Unniversidade Estadual Paulista. Jaboticabal. 2016.
- SÁ, J. P. N.; COSTA, M. V. A.; ALMEIDA, F. B.; LEONARDO, H. S. G.; SILVA, C. C. M.; JUNIOR, L. S. P. Caracterização de Cachaça Artesanal Produzida na Zona da Mata de Minas Gerais - Brasil. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 157-162, 2017.
- SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; ZACARONI, L. M.; ANJOS, J. P.; MACHADO, A. M. R.; MENDONÇA, J. G. P. Perfil Físico Químico e Quantificação de Compostos Fenólicos e Acroleína em Aguardentes de Cana-de-Açúcar Armazenads em Tonéis de Diferentes Madeiras. **Científica**, Jaboticabal (SP), v. 40, n. 2, p. 189-197, 2012.
- SAUVAGEOL, N. et al. Glicerol metabolism in *Lactobacillus colinoides*: production of 3-hydroxypropionaldehyde, a precursor of acrolein. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v.55, n. 1/3, p; 167-170. Apr.2000.
- SERAFIM, F. A. T.; FRANCO, D. W. Chemical Traceability of Industrial and Natural Yeasts Used in the Production of Brazilian Sugarcane Spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, 38, p. 98-105, 2015.
- SERAFIM, F. A. T.; GALINARO, C. A.; SILVA, A. A. D.; BUCHVISER, S. F. *et al.* Quantitative Chemical Profile and Multivariate Statistical Analysis of Alembic Distilled Sugarcane Spirit Fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, p. 1506-1514, 2012.
- SILVA, J. M. D. **Cachaça - O Mais Brasileiro dos Prazeres**. 2008.
- SILVA, A. P.; SILVELLO, G. C.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Composição Química de Aguardente de Cana Obtida por Diferentes Métodos de Destilação. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, n. e2018308, p. 1-10, 2020.
- SOUZA, L.; ALCARDE, A.; LIMA, F.; BORTOLETTO, A. **Produção de Cachaça de Qualidade**. Casa do Produtor Rural, ESALQ/USP, 2013.
- SOUZA, Leandro Marelli. **Qualidade e Identidade das Cachaças Produzidas na Região Norte Fluminense**. 145 p. 2008. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes. 2008.
- SOUZA, João Carlos. **Determinação de Íons de Cobre (II) em Aguardente de Cana-de-Açúcar Utilizando Combinação Spot Test - Espectroscopia de Refletância Difusa**. 118 p. 2015. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Araraquara. 2015.
- TAVARES, Elisângela de Fátima Lisboa. **Desenvolvimento de Eletrodo Modificado com Nanotubos de Carbono e Ácido Ascórbico para Determinação Simultânea de Cobre e Chumbo em Cachaça**. 72 p. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2010.
- TEIXEIRA, Meryene de Carvalho. **Desenvolvimento de um Método Analítico Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Nanotubos de Carbono para Quantificação de Arsênio em Cachaças**. 72 p. 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2013.
- ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P.; DUARTE, J. M. F.; NELSON, D. L. Caracterização e Quantificação de Contaminantes em Aguardentes de Cana. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 320-324, 2011.
- VIANA, E. J.; TAVARES, I. M. C.; RODRIGUES, L. M. A.; CARDOSO, M. G.; JÚNIRO, J. C. B.; GUALBERTO, S. A.; OLIVEIRA, C. P. Evaluation of Toxic Compounds and Quality Parameters on the Aged Brazilian Sugarcane Spirit. **Research, Society and Development**, v. 9, n.8, p. 1-17, 2020.

VICENTE, Cecília Dantas. **Determinação de Compostos Fenólicos, Congêneres, Contaminantes, Carbamato de Etila e Capacidade Antioxidante em Cachaças no Processo de Envelhecimento em Barri de Diferentes Madeiras.** 2011. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Química, Biotecnologia, do Instituto de Química), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

VILELA, Anderson Ferreira. **Estudo da Adequação de Critérios de Boas Práticas de Fabricação na Avaliação de Fábricas de Cachaça de Alambique.** 96 p. 2005. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

VILELA, F. J.; CARDOSO, M. D. G.; MASSON, J.; ANJOS, J. P. D. Determinação das Composições Físico-químicas de Cachaças do Sul de Minas Gerais e de Suas Misturas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 4, p. 1089-1094, 2007.

VOLPE, Thaisa Carvalho. **Avaliação das Características Físico-Químicas da Cachaça Industrial e Artesanal Comercializadas no Centro Norte Paranaense.** 94 p. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos). Univerisdade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão. 2013.