

TEORES DE CARBAMATO DE ETILA E OUTROS COMPONENTES SECUNDÁRIOS EM DIFERENTES CACHAÇAS PRODUZIDAS EM TRÊS REGIÕES DO ESTADO DE MINAS GERAIS: ZONA DA MATA, SUL DE MINAS E VALE DO JEQUITINHONHA

Luciene Viana Ferreira Barcelos*, Maria das Graças Cardoso, Fernando José Vilela e Jeancarlo Pereira dos Anjos
Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 18/5/06; aceito em 15/9/06; publicado na web em 27/4/07

CONTENT OF ETHYL CARBAMATE AND OTHER SECONDARY COMPOUNDS IN DIFFERENT SPIRITS PRODUCED IN THREE REGIONS OF MINAS GERAIS: SOUTH MINAS, ZONA DA MATA AND JEQUITINHONHA VALLEY. Minas Gerais is the highest producer of handmade spirits. Research has been carried out aiming to contribute to progress. Thus, the goal of this work is to evaluate the quality of spirits in three different regions of Minas Gerais state. We analyzed ethyl carbamate, alcoholic grade, volatile acidity, higher alcohols, aldehyde, esters, methanol, furfural and copper. The values obtained for ethyl carbamate varied from undetectable to 643.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, with only one region not following the legislation (150 $\mu\text{g L}^{-1}$). Most of the compounds in the spirits were present within the limits established by the legislation.

Keywords: sugar cane spirit; ethyl carbamate; congeners.

INTRODUÇÃO

A cachaça, bebida genuinamente brasileira produzida praticamente em todo o país, é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo e a primeira no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Bebidas – ABRABE¹.

Os produtores, motivados pela competição na conquista dos mercados interno e externo, estão procurando cada vez mais agregar valor ao produto, obter reconhecimento internacional e aumentar as exportações. São vários os países que adquirem o produto brasileiro, sendo Alemanha, Portugal e Estados Unidos os que mais importaram cachaça do Brasil em 2004².

Como a cachaça está no ranking das melhores bebidas e de grande aceitação no mercado nacional e internacional, a necessidade de se conhecer a composição físico-química, tanto inorgânica (metais e outros) como orgânica (componentes secundários), é muito importante.

De acordo com a Instrução Normativa nº 13, de 30/6/2005³, foram definidas as quantidades máximas permitidas de alguns contaminantes anteriormente não mencionados, como carbamato de etila (150 $\mu\text{g L}^{-1}$), acroleína (5 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro), álcool sec-butílico (10 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro), álcool butílico (3 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro), chumbo (200 $\mu\text{g L}^{-1}$) e arsênio (100 $\mu\text{g L}^{-1}$). O prazo máximo para adequação e controle dos contaminantes da cachaça, com início na data da publicação, é de 3 anos, com exceção do carbamato de etila que é de 5 anos.

Entre os componentes secundários, o carbamato de etila (CE) vem sendo largamente estudado. Este é um composto carcinogênico encontrado naturalmente em baixas concentrações em diferentes bebidas alcoólicas e em alguns alimentos fermentados⁴. Por isso faz-se necessário o conhecimento dos níveis de sua ocorrência pois, além dos aspectos ligados à saúde pública, sua presença em concentrações elevadas constitui também uma barreira para exportação⁵.

O desenvolvimento de técnicas para sua quantificação e controle se faz necessário também pela relevância que a cachaça tem

no agronegócio nacional. Sendo assim, o presente trabalho objetivou-se avaliar a qualidade de cachaças produzidas em três regiões do estado de Minas Gerais, Zona da Mata, Sul de Minas e Vale do Jequitinhonha, comparando-se os teores de carbamato de etila, cobre, grau alcoólico, metanol, furfural, ésteres, aldeídos e álcoois superiores de cada região.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram realizadas 52 análises de cachaças de cana obtidas em diferentes regiões do estado de Minas Gerais, sendo 20 da região do Sul de Minas, 16 da Zona da Mata e 16 do Vale do Jequitinhonha, todas produzidas artesanalmente na safra de 2005.

As amostras coletadas foram provenientes de cachaças novas, coletando-se a fração nobre, o coração. Estas foram levadas ao laboratório de Análises Físico-químicas de Cachaça (LAFQA), Departamento de Química (DQI), Universidade Federal de Lavras (UFLA) para realização das análises.

As análises de grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, álcool superior, metanol e furfural foram realizadas segundo os padrões de identidade e qualidade da legislação em vigor³, descritos em Lima⁶. O cobre foi determinado por espectrometria de absorção utilizando aparelho Varian, modelo 17A, equipado com lâmpada de cátodo-ôco, intensidade 4 mA, comprimento de onda 324,8 nm e chama de ar-acetileno.

A análise de carbamato de etila foi realizada utilizando-se cromatógrafo Shimadzu GC 17-A, equipado com detector de massas Shimadzu QP-5050A, operando no modo de impacto eletrônico com 70 eV, com monitoramento de íon seletivo m/z 62. A coluna cromatográfica capilar de fase polar (polietilenoglicol esterificada) utilizada foi uma HP- FFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 μm espessura do filme da fase estacionária). Empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: 90 °C (2 min), elevada 10 °C/min até 150 °C (0 min) e, então, elevada a 40 °C/min, até 230 °C (10 min). As temperaturas do injetor e da interface do detector foram de 250 e 230 °C, respectivamente. O volume de injeção foi de 2,0 μL no modo "splitless". O gás de arraste foi He com fluxo de 1,5 mL min⁻¹. Para quantificação foi utilizado o método

*e-mail: rafatur@navinet.com.br

de padrão externo construindo-se curvas analíticas pelo método de regressão linear por mínimos quadrados.

O delineamento estatístico foi inteiramente casualizado com quatro repetições. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa SISVAR⁷.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas e suas respectivas análises estatísticas estão apresentados na Tabela 1. As análises foram realizadas em triplicata.

Grau alcoólico

Os valores médios de graduação alcoólica encontrados para as regiões estudadas variaram de 40,80 a 44,75 e apresentaram-se todos dentro dos limites determinados pela legislação vigente. Pela análise estatística pode-se perceber que a região Sul de Minas apresentou diferença significativa com a região do Jequitinhonha e não teve diferença significativa com a região da Zona da Mata.

As cachaças da região do Sul de Minas apresentaram valores médios de graduação alcoólica menores que as cachaças do Jequitinhonha. Este resultado pode estar relacionado às tradições culturais de produção de cachaça mais fraca no Sul de Minas.

Acidez volátil

Os valores médios dos teores de acidez volátil em ácido acético apresentaram grande variação e não apresentaram diferença significativa para as regiões. Isto pode ter ocorrido porque os altos teores de acidez volátil estão relacionados com vários fatores, como a contaminação por bactérias acéticas do mosto ou da cana, corte inadequado da fração cabeça, contaminação do pé-de-cuba ou a aeração excessiva do mosto, práticas específicas de cada produtor.

Álcoois superiores totais

Os valores médios das concentrações de álcool superior (soma dos álcoois isobutílico (2-metil propanol), isoamílicos (2-metil -1-butanol e 3-metil-1-butanol) e propílico (1- propanol), em mg/100 mL de álcool anidro) das cachaças analisadas apresentaram-se todos dentro dos padrões da legislação vigente.

A média das concentrações encontradas para a região Sul de Minas apresentou diferença significativa para a região do Jequitinhonha e não apresentou diferença significativa para a região da Zona da Mata. Esta diferença pode ser devido à diferença de temperatura das regiões Sul e Jequitinhonha, que influencia principalmente na fermentação. Isto está de acordo com os resultados encontrados por

Leauté⁸. Este sugere que os álcoois superiores são produtos metabólicos decorrentes de crescimento de leveduras e aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Dependem grandemente das condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura, do teor alcoólico final do vinho, entre outros fatores. Dependendo do equipamento e do processo de destilação o teor no produto final pode variar bastante, tendendo a se acumular até oito vezes o teor no vinho.

Estes resultados estão de acordo com a literatura¹⁶⁻¹⁸ onde a concentração de álcoois superiores não se apresentam em quantidades acima do limite permitido. Recentemente o limite máximo para os álcoois superiores aumentou de 300 para 360 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro, possibilitando a comercialização de uma bebida mais “encorpada”.

Aldeídos

Os valores médios de aldeídos em acetaldeído apresentaram-se todos dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Não houve diferença significativa para as regiões analisadas. Estes valores estão de acordo com Fernandes¹⁶ e Cantão¹⁷, que quantificaram os teores de aldeídos em cachaças produzidas no estado de Minas Gerais e demonstraram que este composto não se apresenta como um problema nas amostras analisadas. Os valores encontrados são relativamente baixos e satisfatórios, já que o aldeído é um composto que deprecia a qualidade da bebida, além de ser nocivo ao sistema nervoso central⁹.

Os aldeídos são co-produtos normais da fermentação alcoólica. A formação deste tipo de composto é resultado da ação de leveduras durante os estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, desde que o mosto sofra uma pequena aeração. Os demais aldeídos são obtidos, provavelmente, a partir da oxidação de álcoois superiores provenientes da degradação de aminoácidos gerados pela hidrólise de proteínas¹⁰.

Ésteres

Os valores médios de ésteres em acetato de etila apresentaram-se todos dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Não houve diferença significativa para as regiões analisadas. Os ésteres são compostos importantes para formação do “flavour” da bebida e a sua formação se dá principalmente durante o processo de maturação e envelhecimento. As concentrações de ésteres encontradas estão de acordo com os dados da literatura^{16,17}. Estes compostos somente são encontrados em maiores concentrações quando a bebida é envelhecida, porém existem poucos índices de cachaças com excesso de ésteres.

Tabela 1. Média dos valores de graduação alcoólica, cobre e outros congêneres das cachaças das regiões analisadas

Congêneres analisado	Zona da Mata	Sul de Minas	Vale do Jequitinhonha
Graduação alcoólica (% V/V)	43,25 a b	40,80 a	44,75 b
Acidez volátil (mg de ácido acético) 100 mL ⁻¹ etanol	111,01 a	46,95 a	38,87 a
Álcool superior (mg 100 mL ⁻¹ etanol)	221,90 a b	176,58 a	235,12 b
Aldeídos (mg de acetaldeído 100 mL ⁻¹ etanol)	8,57 a	13,74 a	9,85 a
Ésteres (mg de acetato de etila 100 mL ⁻¹ etanol)	65,10 a	29,98 a	22,31 a
Metanol (mg 100 mL ⁻¹ etanol)	0,08 a b	0,06 a	0,12 b
Furfural (mg 100 mL ⁻¹ etanol)	0,20 a	0,27 a	1,02 b
Cobre mg L ⁻¹	2,52 b	1,25 a b	0,82 a
Carbamato de Etila µg L ⁻¹	30,78 a	54,70 a	645,18 b

Os valores seguidos de mesma letra e mesmo número na mesma linha não apresentam diferença significativa a nível de 5% de probabilidade, segundo o teste de t (LSD)

O acetato de etila, principal componente da fração éster da cachaça, pode ser produto tanto da reação de esterificação entre o etanol e o ácido acético, quanto da fermentação¹¹.

Metanol

Os valores das concentrações médias de metanol são bastante pequenos para as cachaças das três regiões. Houve diferença significativa entre as regiões Sul de Minas e Jequitinhonha, sendo que esta última apresenta valor um pouco maior que a primeira. Uma alta concentração de metanol é extremamente preocupante já que este produto é bastante tóxico ao organismo, podendo causar morte por acidulose grave⁹.

Furfural

Os valores médios encontrados para a concentração de furfural nas cachaças das regiões analisadas apresentaram-se todos dentro dos padrões determinados pela legislação vigente. Houve diferença significativa entre as regiões Jequitinhonha com Sul de Minas e Zona da Mata. As concentrações encontradas para Sul de Minas e Zona da Mata são bastante pequenas, já a cachaça da região do Jequitinhonha apresenta concentração um pouco maior. O furfural é indesejável e nocivo ao organismo; quando presente, reduz a qualidade da bebida, afetando seu aroma e sabor, devido às características organolépticas picantes, que é característica dos aldeídos^{12,19}.

Sabendo *a priori* que todas as cachaças coletadas são produzidas com cana não queimada, pode-se inferir que todo furfural é proveniente de um mau processo fermentativo. A maior concentração de furfural na região do Jequitinhonha pode estar relacionada com a maior temperatura percebida nesta região.

Cobre

Os valores médios encontrados para a concentração de cobre nas cachaças das regiões analisadas apresentaram-se todos dentro dos padrões determinados pela legislação vigente. Houve diferença significativa entre Zona da Mata e Jequitinhonha. Os valores encontrados para o cobre são relativamente baixos quando comparados com a literatura. Fernandes *et al.*¹⁶, quantificando cobre em cachaças do Sul de Minas Gerais, obteve valores que variaram de 0,2 a 10,7 mg L⁻¹, com um “blend” apresentando 4,0 mg L⁻¹.

O cobre é proveniente da dissolução do “azinhavre” (carbonato básico de cobre) que se forma no interior do alambique e, principalmente, nas partes internas da serpentina¹². Este metal é importante em pequenas quantidades na bebida pois retira os odores desagradáveis, porém em elevadas concentrações é indesejável por ser prejudicial à saúde humana; portanto, é fundamental sua quantificação^{6,13}.

Carbamato de etila

Para os valores das concentrações encontrados para o carbamato de etila, somente Sul de Minas e Zona da Mata apresentaram concentrações dentro dos limites determinados pela legislação vigente. A concentração de carbamato de etila encontrada na cachaça da região do Jequitinhonha é preocupante, já que o carbamato é um composto cancerígeno. Uma grande variedade das concentrações de carbamato foi observada, variando de não detectado a valores próximos a 650 µg/L. Como várias amostras apresentaram pequenas quantidades de carbamato de etila, ou mesmo quantidades não detectáveis, é um indício de que é possível a produção da bebida sem a presença deste contaminante. Estes resultados estão de acordo com Andrade-Sobrinho *et al.*⁴ que analisaram os teores de carbamato de etila em

bebidas alcoólicas e obtiveram um valor médio de 770 µg/L, sendo que para o estado de Minas Gerais o valor médio foi próximo de 1 mg/L. Pode-se perceber também uma diminuição na quantidade de carbamato de etila encontrada em cachaças, já que a média encontrada neste trabalho está próxima a 243 µg/L.

A maior concentração de carbamato de etila foi encontrada nas cachaças com menor teor de cobre, contrariando o proposto por Aresta *et al.*¹⁴, que sugerem que a formação do carbamato de etila está ligada à presença deste metal na bebida. Estudos feitos por Labanca¹⁵ não também não apresentaram correlação entre teores de cobre e carbamato de etila.

CONCLUSÕES

Dentre as regiões estudadas, apenas uma amostra do Vale do Jequitinhonha apresentou maior concentração de carbamato de etila, o que torna necessária uma atenção especial para a identificação e o controle deste composto.

Para os componentes secundários grau alcoólico, álcool superior, ésteres, metanol, furfural e cobre as concentrações encontradas para a região da Zona da Mata apresentaram valores intermediários entre Sul de Minas e Jequitinhonha, representando uma faixa de transição entre estas duas regiões.

Apesar de todo o estado de Minas Gerais produzir cachaça de modo artesanal, pode-se perceber diferenças na composição físico-química da bebida, devido às influências ambientais e culturais. O conhecimento destes perfis possibilitará a execução de programas de controle e aprimoramento diretamente nos pontos falhos de cada região.

AGRADECIMENTOS

Aos produtores pelo fornecimento das amostras, ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. <http://abrabe.org.br>, acessada em Fevereiro 2006.
2. <http://mct.gov.br>, acessada em Fevereiro 2006.
3. Brasil; Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005; *Diário Oficial da União*, Brasília, 30/6/05.
4. Andrade-Sobrinho, L. G. de; Boscolo, M.; Lima-Neto, B. dos S.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1074.
5. Lima-Neto, B. S.; Franco, D. W.; *Engarrafador Moderno* **1994**, 33, 5.
6. Lima, A. de J. B.; Cardoso, M. G.; Guerreiro, M. C.; Pimentel, F. A.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 247.
7. Ferreira, D.F.; *Sisvar*®. Versão 4.6 (Build 61); Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2003.
8. Léauté, R.; *Am. J. Enology Viticulture* **1990**, 41, 90.
9. Windholz, M.; *The Merck Index*, Merck: Rahway, 1976.
10. Yokoya, F.; *Fabricação de aguardente de cana*, Campinas, 1995.
11. Faria, J. B. Em *Aroma e sabor de alimentos*; Franco, M. R. B., ed.; Livraria Varela: São Paulo, 2003.
12. Cardoso, M. das G., ed.; *Produção de Cachaça de Cana*; 2ª ed.; Editora UFLA: Lavras, 2006.
13. Isique, W. D.; Cardello, H. M. A. B.; Faria, J. B.; *Ciênc. Tecnol. Ali.* **1998**, 8, 356.
14. Aresta, M.; Boscolo, M.; Franco, D. W.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 6, 2819.
15. Labanca, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2004.
16. Fernandes, W. J.; Cardoso, M. G.; Vilela, F. J.; Morais, A. R.; Silva, V. F.; Nelson D. L.; *J. Food Comp. Anal.*, no prelo.
17. Cantão, F. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2006.
18. Boscolo, M.; Bezerra, C. W. B.; Cardoso, D. R.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 86.
19. Masson, J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2005.