

ÁLCOOIS SUPERIORES EM AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum* L.) POR CROMATOGRAFIA DE FASE GASOSA EM COLUNA CAPILAR

Julio Maria de Andrade Araújo*

Silvia Renata Machado Coelho**

Jorge Antonio Barros Macêdo***

Erick Sigisfredo Scheuermann Salinas****

ARAÚJO, J. M. A.; COELHO, S. R. M.; MACEDO, J. A.; SCHEUERMANN, E. S. S. Álcoois superiores em aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar. *Arq. Ciênc. Saúde Unipar*. 4(3): 243-246, 2000.

RESUMO: Foi utilizada a cromatografia de fase gasosa, com coluna capilar, para a determinação de álcoois superiores em sete marcas comerciais e clandestinas de aguardente de cana-de-açúcar, produzidas em Minas Gerais e São Paulo. Foram quantificados os teores de metanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol e isoamílico. Observou-se que o conteúdo de álcoois superiores em todas as aguardentes analisadas foi próximo, com exceção de uma marca onde se encontrou maior quantidade de n-propanol.

PALAVRAS-CHAVE: álcoois superiores; aguardente; cromatografia de fase gasosa.

HIGHER ALCOHOLS IN SUGAR CANE BLEND BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

ARAÚJO, J. M. A.; COELHO, S. R. M.; MACEDO, J. A.; SCHEUERMANN, E. S. S. Higher Alcohols in Sugar Cane Blend By Capillary Gas Chromatography. *Arq. Ciênc. Saúde Unipar*. 4(3): 243-246, 2000.

ABSTRACT: A simple quantitative capillary gas chromatography for the determination of higher alcohols in seven trademarks of sugar cane blends produced in Minas Gerais and São Paulo was employed. The levels of methanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol and isoamyl alcohol were quantified. It was observed that the content of higher alcohols in all samples was similar, except for n-propanol, which was found in higher amounts in one brand.

KEY WORDS: capillary gas chromatography; higher alcohols; sugar cane blend.

Introdução

A indústria de aguardente no Brasil é um setor que vem crescendo a cada ano. A aguardente ocupa o segundo lugar em consumo de bebidas alcólicas, estando à sua frente apenas a cerveja, sendo ainda responsável pela geração de mais de 500.000 empregos no País (CHAVES e PÓVOA, 1992).

Segundo a legislação brasileira, é considerada aguardente de cana-de-açúcar ou caninha a bebida de graduação alcóolica entre 38 e 54° GL, obtida do destilado simples alcóolico de cana-de-açú-

car ou pela destilação do mosto fermentado de cana, podendo ser adicionada até 0,6 g de açúcar por 100 mL (LIMA, 1983). Constituídas principalmente de álcool etílico e água, as aguardentes apresentam quantidades mínimas de álcoois superiores, como n-propanol, isobutanol (2-metil-1-propanol), amílico (2-metil-1-butanol) e isoamílico (3-metil-1-butanol). Estes possuem relativamente baixo limiar de percepção em solução aquosa (CHEM E DAVID, 1974), entretanto, em conjunto contribuem significativamente para as características sensoriais em bebidas alcólicas.

* Professor Titular. Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa (UFV)

** Professora da Universidade Paranaense (UNIPAR) - Campus Toledo.

*** DS em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa (UFV)

**** Professor da Universidad de la Frontera. Temuco. Chile

Endereço: Silvia Renata Machado Coelho. Universidade Paranaense. Av. Parigot de Souza, 3636. Toledo-PR. srmcoelho@certto.com.br

A presença de pequenas quantidades de álcoois superiores em bebidas alcóolicas melhora a sua palatabilidade, em excesso tem efeito inverso. Existem evidências (CHEM E DAVID, 1974; NÓBREGA, 1994) que relacionam o mal estar (dor de cabeça, náuseas, fraqueza muscular e etc.) com a ingestão excessiva de bebidas alcóolicas com elevado teor de álcoois superiores.

A regulamentação da qualidade desta bebida é feita com base em características como acidez volátil (máximo de 0,150 g/ 100 mL de álcool anidro), álcool metílico (máximo de 0,250 mL / 100 mL de álcool anidro) e álcoois superiores (máximo de 0,300 g / 100 mL de álcool anidro).

Os álcoois superiores e os ésteres, compostos que conferem aroma e sabor ao produto final, são de origem metabólica, porém previsível e ajustável. O teor destes pode ser controlado através do uso de fermento apropriado, substrato adequado, controle do tempo de fermentação e recolhimento da fração ideal do destilado (VARGAS E GLÓRIA, 1995).

ALMEIDA E BARRETO (1974) descrevem que a maioria das aguardentes de boa qualidade sensorial possui os álcoois n-propanol, isobutanol e isoamílico, dentro de valores definidos pela legislação. A presença de um teor elevado de n-propanol está associada a aguardentes de qualidade inferior (VARGAS E GLÓRIA, 1995).

A identificação e quantificação de álcoois superiores em bebidas alcóolicas de um modo geral é importante para a indústria, bem como, para os órgãos de fiscalização no cumprimento da legislação vigente. No presente trabalho foram determinados os conteúdos de álcoois superiores em sete aguardentes comerciais e de produção sem marca registrada.

Material e Métodos

Foram analisadas amostras de sete marcas de aguardente de cana-de-açúcar (comerciais e clandestinas), provenientes dos Estados de Minas Gerais e São Paulo.

- Preparo das amostras e padrões

As amostras, adquiridas no comércio local e na cidade de Juiz de Fora, foram identificadas do seguinte modo:

* marca 1 - fabricação artesanal (43°GL), produzida em Juiz de Fora, MG;

* marca 2 - comercial (45°GL), Salinas, MG;

* marca 3 - comercial (40°GL), Rio Claro, SP;

* marca 4 - comercial (39°GL), Pirassununga, SP;

* marca 5 - comercial (44.3°GL), Porto Firme, MG;

* marca 6 - comercial (28.5°GL), aditivo de sabor coco, Presidente Prudente, SP;

* marca 7 - clandestina (43°GL), Juiz de Fora, MG.

Para cada uma das marcas analisadas, foi preparada uma solução, em balão volumétrico de 10 mL, com 1,0 mL de álcool amílico, completando-se o volume com a amostra.

Utilizaram-se padrões de metanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol e isoamílico (marca Sigma) para comparação e identificação dos álcoois superiores presentes na aguardente. Inicialmente, cada um dos padrões foi injetado separadamente para obtenção de seu tempo de retenção, nas condições de análise.

Preparou-se então, uma mistura em balão volumétrico de 10 mL contendo quantidades iguais dos padrões (1 mL de cada álcool) e completou-se o volume com etanol a 43%, que é a concentração média de etanol em aguardentes, como forma de se reduzir a variação da resposta do detector (ALMEIDA E BARRETO, 1974).

O álcool amílico foi utilizado como padrão interno, não interferindo na dosagem dos álcoois presentes nas cachaças analisadas. Este método de padronização foi utilizado para diminuir as variações da medida de volume e de injeção de amostra (ARAÚJO, 1995).

- Separação e Quantificação dos Álcoois

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás, modelo HP 5880A LEVEL II (Hewlett-Packard) equipado com sistema de aquisição de dados e detector de ionização de chama. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida com as seguintes características: i) 30m de comprimento; ii) 0,25mm de diâmetro; e iii) fase estacionária PAG (polialquileno glicol) com 0,25µm de espessura. O gás carreador hidrogênio (H₂), foi ajustado em 1,27mL/min, sendo a temperatura de detector 150°C e a do injetor 130°C. A temperatura da coluna foi mantida em 40°C durante 2,5 minutos e posterior gradiente de 7°C / minuto até 60°C. O volume de amostra injetado foi de 3µL com "split" de 1:30.

Para escolha do cromatograma que melhor re-

presentasse as concentrações dos padrões, foram realizadas várias injeções de 3µl da solução-padrão e escolhidos os cromatogramas que apresentassem a menor variação de concentração de seus componentes. Os resultados foram obtidos em comparação com o cromatograma-padrão e expressos em g/100mL de álcool anidro.

Resultados e Discussão

Os resultados do presente trabalho, demonstrados na Tabela 1, revelam que nas amostras analisadas foram encontrados o n-propanol, isobutanol e isoamílico em diferentes concentrações, mas dentro dos limites permitidos pela legislação em termos de álcoois superiores totais. No entanto, a marca 1 apresenta o teor de n-propanol acima do limite considerado satisfatório quanto a qualidade sensorial (ALMEIDA E BARRETO, 1974).

Tabela 1 - Concentrações de álcoois superiores detectados em aguardentes de cana-de-açúcar

Aguardente de cana	n-propanol (g/100mL de álcool anidro) ¹	Isobutílico (g/100 mL de álcool anidro)	Isoamílico (g/100 mL de álcool anidro)	Álcoois superiores totais (g/100mL de álcool anidro) ²
marca 1	0,132	0,015	0,048	0,195
marca 2	0,109	NQ ³	0,105	0,214
marca 3	0,060	0,049	0,170	0,279
marca 4	0,060	0,044	0,171	0,275
marca 5	0,043	0,050	0,168	0,260
marca 6	0,055	0,041	0,187	0,283
marca 7	0,025	NQ ³	0,108	0,133

¹Teor máximo de n-propanol para boa qualidade sensorial: 0,12g/100mL de álcool anidro (1).

² Teor máximo de álcoois superiores totais : 0,300g/100mL de álcool anidro (3).

³ Não quantificado.

VARGAS E GLÓRIA (1995), avaliando a qualidade da aguardente de cana produzida e comercializada em Minas Gerais no período de 1989 a 1992, encontraram que 4,3% das amostras não atenderam aos padrões em termos de álcoois superiores.

Na Figura 1 são comparadas as diversas marcas de aguardente estudadas, levando-se em consideração os teores de n-propanol e álcoois superiores totais. De acordo com a legislação vigente, as amostras encontram-se dentro do limite permitido

para o total de álcoois superiores. Entretanto, nas marcas artesanal/clandestinas (marcas 1 e 7), os valores detectados para o n-propanol e álcoois superiores totais foram bastante variados, enquanto que, para os comerciais, à exceção da marca 2, os teores encontrados apresentam uma menor variação.

Nas figuras 2 e 3 abaixo, são apresentados os cromatogramas dos álcoois superiores encontrados em aguardente considerada de baixa qualidade (Figura 2) e de boa qualidade (Figura 3). Como esperado, o etanol é o componente predominante.

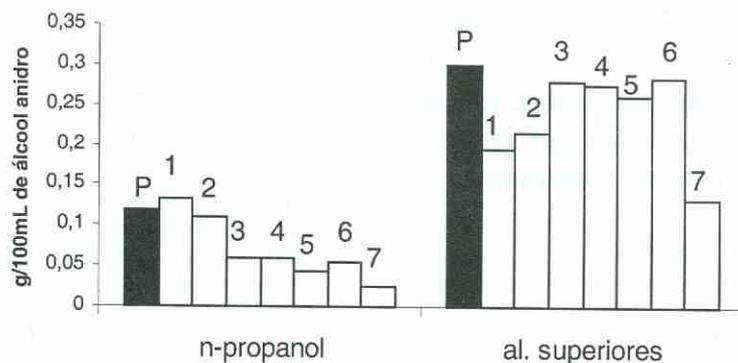


FIGURA 1 - Teores de n-propanol e álcoois superiores totais em marcas de aguardente de cana-de-açúcar em comparação com o padrão de qualidade sensorial (Teor de n-propanol) e padrão da legislação brasileira (teor de álcoois superiores), respectivamente. (P = padrão).

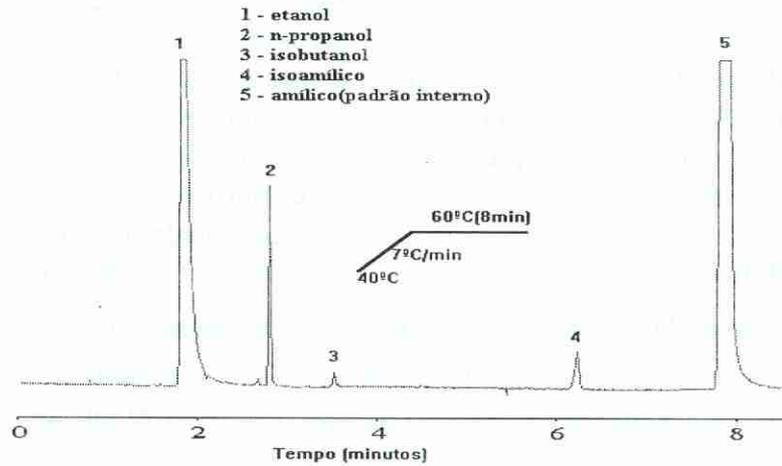


FIGURA 2 - Cromatograma de álcoois superiores detectados na aguardente marca 1.

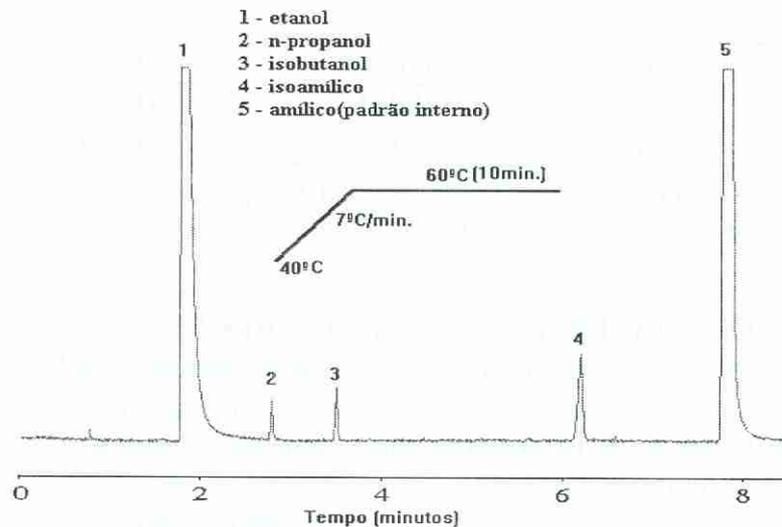


FIGURA 3 - Cromatograma de álcoois superiores detectados na aguardente marca 5.

Conclusão

O teor de álcoois superiores totais de todas as amostras analisadas estão de acordo com a legislação em vigor e em apenas uma marca apresentou teor de n-propanol de 0,132g/100mL de álcool anidro sendo este, acima do limite considerado satisfatório quanto a qualidade sensorial. Verificou-se também, uma variação significativa dos parâmetros avaliados, entre as marcas artesanal /clandestinas.

Referências

ALMEIDA, M.E.W. e BARRETO, H.H.C.; Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31:117-124, 1974.
 ARAÚJO, J.M.A. *Química de Alimentos : teoria e prática*. Viçosa: Imprensa Universitária UFV, 1995, 335P.
 CHAVES, J.B.P. e PÓVOA, M.E.B.; A qualidade da aguardente de

cana de açúcar. In : MUTTON, M.J.R. e MUTTON, M.A.; *Aguardente de cana : produção e qualidade*. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p.93-132.
 CHEM, E.C.H. e DAVID, J.J. Quantitative determination of fusel alcohols in beer and fermenting wort. *J.Sci. Fd. Agric.*; 25:1381-1387, 1974.
 LIMA, U.A. *Aguardentes*. In : LIMA, U.A.; AQUARONE, E. e BORZANI, W. *Alimentos e bebidas produzidas por fermentação*. São Paulo: Edgard Blucher, 1983. p.79-102 (Série Biotecnologia, 5).
 NOBREGA, I.C.C. *Características de qualidade em aguardentes de cana comerciais e comparação entre dois processos de fermentação*. Viçosa:UFV, 1994. 67p. Dissertação(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Viçosa, 1994.
 VARGAS, E.A. e GLÓRIA, M.B. Qualidade de aguardente de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida comercialmente e/ou engarrafada no estado de Minas Gerais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 15(1): 43-46, 1995.

Recebido em: 12/05/2000
 Aceito em: 10/12/2000