

Cachaças comerciais envelhecidas e sem envelhecer: um perfil quantitativo do grau alcoólico e dos teores de cobre e de açúcares*

Commercial aged and non-aged cachaças (sugar cane spirits) : a quantitative profile of the alcoholic degree and the concentrations of copper and sugars

José Rogério Pontes Tavares¹, Ronaldo Ferreira do Nascimento¹, Maria de Fátima Santana Neves¹, Maria Eugénia Silva Vargas¹, Fábio de Oliveira Silva² & Paulo César Pires Rosa³

RESUMO – Este trabalho consistiu em determinar o teor alcoólico e as concentrações de cobre e açúcares (sacarose, glicose e frutose) presentes em amostras de cachaças comerciais envelhecidas e sem envelhecer, produzidas no Estado do Ceará, utilizando, respectivamente, picnometria, espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A maior concentração de álcool foi observada na cachaça envelhecida com valores compreendidos entre 38,3°GL e 46,6°GL, enquanto na cachaça sem envelhecer o teor variou de 34,6°GL a 41,8°GL. Com relação ao teor de cobre a variação foi de 0,697mg/L a 7,267mg/L na cachaça envelhecida e de 0,067mg/L a 1,806mg/L na cachaça sem envelhecer. Os teores médios de açúcares totais nas cachaças envelhecida e sem envelhecer foram, respectivamente, 2,28g/L e 4,06g/L.

PALAVRAS-CHAVE: Cachaça, teor alcoólico, concentração de cobre, concentração de açúcares (sacarose, glicose e frutose).

SUMMARY – This work consists in determining the alcoholic grade, copper and sugars (sucrose, glucose and fructose) concentrations in commercial aged and non-aged samples of cachaça (sugar cane spirit), produced in the state of Ceará using, respectively, pycnometry, atomic absorption spectrophotometry (AAS) and high performance liquid chromatography (HPLC). The highest concentration of alcohol was observed in the aged cachaça, ranging from 38.3°GL to 46.6°GL, while in the non-aged cachaça varied from 34.6°GL to 41.8°GL. With regard to copper, the concentration, varied from 0.697mg/L to 7.267mg/L in the aged cachaça spirit and from 0.067mg/L to 1.806mg/L in the non-aged cachaça. The average total sugar concentrations in the aged and non-aged cachaças were, 2.28g/L and 4.06g/L, respectively.

KEYWORDS – Cachaça (sugar cane spirit), alcoholic degree, copper concentration, sugar (sucrose, glucose and fructose) concentration.

INTRODUÇÃO

O Ceará compõe-se de 5 regiões geograficamente distintas e tecnologicamente bem diferenciadas. De acordo com os dados provenientes do SEBRAE-CE, o Ceará é um dos mais importantes produtores de aguardentes. Registrou-se numa ordem crescente, quanto ao melhoramento das técnicas, operações e processos, as seguintes regiões produtoras: Serra de Ibiapaba (SI), Maciço de Baturité (MB), Sertão Central (SC), Vale do Cariri (VC) e Região Metropolitana de Fortaleza (MF)¹.

Depois da cerveja, a cachaça é a bebida mais consumida no Brasil, superando bebidas de tradição internacional como vodca, uísque, rum, vinho e outras².

Existem produtores que adicionam caramelo às aguardentes de cana-de-açúcar, visando proporcionar boa aparência em relação a cor, e melhor sabor^{2,4}. Tal procedimento pode, porém, mascarar o tempo de envelhecimento das mesmas. O envelhecimento da aguardente é resultado de uma série de reações químicas que ocorrem no seu interior. Durante o processo de envelhecimento aldeídos são oxidados a ácidos, oxidação esta facilitada nos microporos da madeira, e os ácidos reagem com al-

coóis presentes, originando ésteres^{2,7}. Já a coloração é fruto da dissolução na aguardente de substâncias químicas da madeira do tonel de armazenagem, ou de outros produtos adicionados à bebida destilada^{2,8}.

Segundo a Legislação Brasileira, a aguardente para ser comercializada deve apresentar um teor alcoólico na faixa de 38°GL a 54°GL, teor de cobre abaixo de 5,0mg/L e quando contiver mais de 6,0g/L e até 30g/L, a aguardente recebe a designação adoçada⁹.

Este trabalho consistiu em determinar o teor alcoólico (°GL) e as concentrações de cobre (em mg/L) e açúcares (sacarose, glicose e frutose, em g/L) em amostras de cachaças comerciais envelhecidas e sem envelhecer e produzidas no Estado do Ceará, utilizando, respectivamente, picnometria, espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Foi também realizado o estudo da recuperação e reprodutibilidade do método CLAE.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Material

Amostras de cachaças comerciais coletadas em

Recebido em 22/10/2003

*Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará – Fax (0xx85) 288-9982

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará

²Bolsista de Iniciação Científica do CNPq

³Estagiário da Divisão de Análises e Pesquisa da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará, Fortaleza – CE.

diversos municípios do Estado do Ceará e divididas em dois grupos: sem envelhecer (10 amostras) e envelhecidas (10 amostras).

2. Métodos

2.1 Determinação do grau alcoólico

A determinação do grau alcoólico à 20°C foi feita usando-se um picnômetro de 10mL, calibrado à esta temperatura. A partir dos valores das densidades das amostras e da água, foi obtido o teor alcoólico das cachaças (porcentagem de álcool em volume - °GL).

2.2 Determinação dos teores de cobre

O cobre (Cu⁺²) presente nas amostras foi determinado em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama de gás acetileno, Varian, modelo 640, utilizando-se software OS/2. Uma curva de calibração foi construída, empregando-se o método do padrão externo, a partir de uma solução estoque de CuSO₄, contendo 100mg/L, da qual foram preparadas soluções padrões na faixa de 0,0 a 5,0mg/L. As leituras das absorbâncias do cobre tanto nos padrões como nas amostras envelhecidas e sem e envelhecer foram realizadas nas seguintes condições: comprimento de onda ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de 324,8nm, com corrente da lâmpada 4,0mA, em chama oxidante de ar/acetileno¹⁰.

2.3 Determinação dos teores de açúcares

Foram determinados nas amostras de bebidas os teores de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) modelo - CG 480 C com detector de índice de refração modelo 410 (DIR), utilizando-se padrões sigma de grau cromatográfico. Os açúcares foram separados e quantificados empregando-se uma coluna analítica CG-02-LB-Sugar (25cm x 4,6mm D.I.), utilizando água (purificada pelo sistema Milli Q - 100%) como fase móvel, com taxa de fluxo de 0,5mL/min. Foi empregada também uma coluna G-02-CLB-Sugar (25,0cm x 4,6mm, com partículas de 5mm), a 80°C, com um detector de índice de refração, modelo CG-410, a 45°C, sendo utilizado o método de padrão externo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Determinações do grau alcoólico, cobre e açúcares em cachaças

O teor alcoólico das aguardentes é determinado, usualmente, por meio de areômetros (alcoômetros). Neste trabalho foi utilizada, picnometria por ser mais precisa e requerer um pequeno volume de amostra (10mL). O valor do teor alcoólico a 20°C foi convertido para 15°C usando-se a tabela de conversão da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT¹¹. Os valores do teor alcoólico nas amostras de cachaça comerciais sem envelhecer e envelhecidas estão apresentados na Tab. I.

De acordo com a Tab. I, observa-se uma maior concentração de álcool nas amostras de cachaças envelhecidas, numa faixa de 38,3°GL a 46,6°GL, enquanto nas cachaças sem envelhecer o teor variou de 34,6°GL a 41,8°GL. Três amostras (CSE3, CSE4 e CSE7) de cachaças sem envelhecer, apresentaram valores abaixo do limite permitido (38,0°GL), pela Legislação Brasileira.

A concentração de cobre variou de 0,067mg/L a 1,806mg/L nas cachaças sem envelhecer e de 0,697mg/L a 7,267mg/L nas cachaças envelhecidas, conforme pode-se observar na Tab. II. Uma das

amostras de cachaças envelhecidas (CE6) apresentou concentração de 7,267mg/L, superior, portanto, ao valor máximo permitido pela Legislação (5,0mg/L).

Os resultados dos teores de açúcares determinados por CLAE estão mostrados nas Tab. III e IV. Pode-se constatar que as concentrações médias dos açúcares totais presentes nas cachaças sem envelhecer e envelhecidas, foram respectivamente, 4,06g/L e 2,28g/L. Somente duas amostras de ca-

TABELA I
Teor alcoólico (°GL) em amostras de cachaças sem envelhecer (CSE) e envelhecidas (CE), a 15°C

Cachaças sem envelhecer (CSE)	Grau alcoólico (°GL)	Cachaças envelhecidas (CE)	Grau alcoólico (°GL)
CSE1	40,2	CE1	46,6
CSE2	41,1	CE2	41,6
CSE3	34,9	CE3	39,3
CSE4	35,5	CE4	42,2
CSE5	41,8	CE5	41,3
CSE6	41,2	CE6	42,8
CSE7	34,6	CE7	43,8
CSE8	40,5	CE8	40,6
CSE9	40,8	CE9	38,3
CSE10	39,2	CE10	44,1

Análises realizadas em duplicata; médias e respectivos desvios-padrão para cada grupo: (CC) 39,0°GL e $\pm 2,8^\circ$ GL; (CE) 42,1°GL e $\pm 2,4^\circ$ GL

TABELA II
Determinações de cobre (mg/L) em amostras^(*) de cachaças sem envelhecer (CSE) e envelhecidas (CE)

Cachaças sem envelhecer (CSE)	Concentração mg/L	Cachaças envelhecidas (CE)	Concentração mg/L
CSE1	1,806	CE1	1,133
CSE2	0,464	CE2	0,697
CSE3	1,122	CE3	2,291
CSE4	0,344	CE4	4,312
CSE5	0,843	CE5	1,283
CSE6	1,507	CE6	7,267
CSE7	0,073	CE7	3,773
CSE8	0,705	CE8	1,101
CSE9	1,744	CE9	2,295
CSE10	0,067	CE10	2,110

*Análises realizadas em triplicata (limite de detecção <10⁻²mg/L)

TABELA III
Determinações cromatográficas de açúcares em amostras de cachaças sem envelhecer (CSE), em g/L

Amostras	Sacarose	Glicose	Frutose	Total
CSE1	1,60	0,66	0,34	2,60
CSE2	2,71	2,24	0,70	5,65
CSE3	1,17	1,37	0,08	2,62
CSE4	2,25	1,57	0,81	4,63
CSE5	4,25	1,18	1,01	6,44
CSE6	4,00	1,40	1,25	6,65
CSE7	3,30	0,45	0,59	4,34
CSE8	0,76	0,35	0,34	1,45
CSE9	1,19	2,24	2,28	5,71
CSE10	0,53	< LD (*)	< LD	0,53

(*) LD = Limite de Detecção

TABELA IV
Determinações cromatográficas de açúcares em amostras de cachaças envelhecidas (CE), em g/L

Amostras	Sacarose	Glicose	Frutose	Total
CE1	0,67	< LD (*)	< LD	0,67
CE2	0,19	< LD	0,18	0,37
CE3	1,19	2,21	1,49	4,89
CE4	5,52	< LD	< LD	5,52
CE5	0,78	0,71	0,06	1,55
CE6	0,29	< LD	< LD	0,29
CE7	1,51	< LD	< LD	1,51
CE8	3,78	0,27	< LD	4,05
CE9	0,63	< LD	< LD	0,63
CE10	2,15	0,22	< LD	2,37

(*) LD = Limite de Detecção

chaças (CSE5 e CSE6) ultrapassaram o limite de (6,0 g/L) permitido pela Legislação Brasileira, sem a denominação adoçada. No caso das amostras de cachaças envelhecidas, todas situaram-se abaixo desse limite.

Observa-se na Fig. 1 que há concentrações maiores de sacarose, glicose e frutose para a maioria das amostras de cachaças sem envelhecer, indicando, assim, uma provável adição de sacarose às mesmas, prática utilizada para minimizar defeitos sensoriais.

Por outro lado, através da Fig. 2 verifica-se que somente três amostras de cachaça envelhecida apresentaram comportamento semelhante.

2. Estudo da recuperação e reprodutibilidade do método CLAE

2.1 Recuperação dos açúcares

No estudo da recuperação dos açúcares os valores percentuais obtidos, na faixa de 93 a 106%, foram satisfatórios. Os resultados são mostrados na Tab. V.

2.2 Reprodutibilidade do método CLAE

No estudo da reprodutibilidade do método CLAE (Tab. VI) obteve-se coeficientes de variação aceitáveis: 6,67, 8,68 e 9,91% para sacarose, glicose e frutose, respectivamente. Estes resultados indicam que o método CLAE é preciso.

CONCLUSÕES

A cachaça envelhecida apresentou teor alcoólico médio (média de 42,1°GL, desvio-padrão de

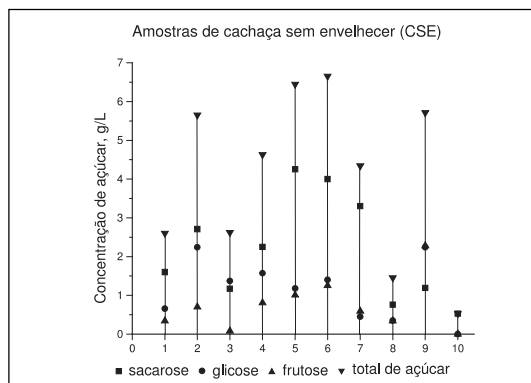


FIG. 1 – Concentrações de sacarose, glicose e frutose em amostras de cachaça sem envelhecer.

TABELA V
Estudo da Recuperação do Método. Amostra de cachaça envelhecida Conc. em g/L

Substância (Média ± SD)	Teor presente	Teor adicionado (Média ± SD)	Teor final (Média ± SD)	Recuperação
Sacarose	0,76±0,03	0,60	1,37±0,04	106,3±7,5
		0,50	1,44±0,11	
		0,40	1,19±0,07	
Glicose	0,35±0,03	0,60	0,85±0,02	93,6±4,9
		0,50	0,79±0,10	
		0,40	0,74±0,04	
Frutose	0,34±0,02	0,60	0,88±0,09	97,3±3,7
		0,50	0,81±0,04	
		0,40	0,75±0,09	

n = 10, análises realizadas em duplicata.

TABELA VI
Reprodutibilidade do Método. Amostra de cachaça envelhecida (Conc. em g/L)

Substância	Reprodutibilidade (Média ± SD)	Coefficiente de Variação (%)
Sacarose	0,85±0,05	6,67
Glicose	0,38±0,03	8,68
Frutose	0,35±0,03	9,91

n = 10, injeções feitas em duplicata.

±2,4°GL) maior do que a cachaça sem envelhecer (média de 39,0°GL, desvio-padrão de ±2,8°GL). À exceção de três amostras de cachaça sem envelhecer (CSE3, 34,9°GL, CSE4, 35,5°GL e CSE7, 34,6°GL), que apresentaram teores alcoólicos abaixo do limite mínimo permitido (38,0°GL), o restante apresentou-se de acordo com a Legislação vigente (38,0°GL a 54,0°GL).

No que diz respeito às concentrações de cobre, somente uma amostra de cachaça envelhecida (CE6, 7,267mg/L) excedeu o limite superior permitido (5,0mg/L).

As cachaças envelhecidas apresentaram teores de açúcar abaixo do limite máximo permitido, enquanto duas amostras de cachaças sem envelhecer (CSE5, 6,44g/L e CSE6, 6,65g/L) ultrapassaram o limite permitido (6,0g/L), sem que apresentassem a denominação “adoçada”.

Em linhas gerais, com relação aos teores alcoólicos, concentrações de cobre e açúcares totais, pode-se dizer que as cachaças produzidas nos principais centros produtores do Estado do Ceará, atendem, em parte, os padrões de qualidade exigidos pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento.

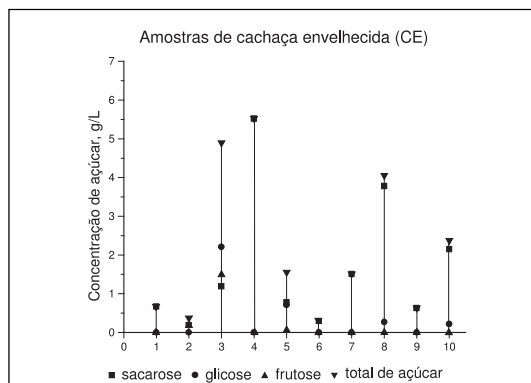


Fig. 2 – Concentrações de sacarose, glicose e frutose em amostras de cachaça envelhecida.

REFERÊNCIAS

1. Pinheiro, S.H. M; Moraes, C.; Durão, M. C. Valões, R.M.S.H; Campos, J. O. S.; Casimiro, A R.S. Perfil Cromatográfico das Aguardentes de Cana de Açúcar nas Regiões Produtoras do Estado do Ceará. Targino & Filhos Ltda/ Aguardente Colonial (Fortaleza - Ce), 1998.
2. Nascimento, R. F. Aldeídos, ácidos e compostos sulfurados em aguardentes de cana-de-açúcar (*Saccharium* spp.). Tese de Doutorado, São Carlos, SP, IQSC-USP, 1997.
3. Maia, A. B. Componentes secundários da aguardente. STAB. 12 (6), 29, 1994.
4. Granados, J. Q., Mir, M. V., Serrana, H. L. G. and Martinez, M. C. L. The influence of added caramel on furanic aldehyde content of matured brandies. Food Chemistry. 56, 415, 1996.
5. Mir, M. V., Granados, J. Q., Serrana, H. L. G. and Martinez, M. C. L. High performance liquid chromatography determination of furanic compounds in commercial brandies and caramels. J. liquid Chromatogr., 15(3), 513, 1992.
6. Mir, M. V., Serrana, H. L. G., Martinez, C. L. and Granados, J. Q. The Influence of oak on the furanic aldehyde contents of distillates subjected to aging. J. Liquid Chromatogr. 14 (19), 3615, 1991.
7. Piggot, J. R. *et al.* The Science and Technology of Whiskies. New York: Longman, 1989.
8. Silva Júnior, L.S., Cardello, H.M.A.B., Faria, J.B. Efeito da ação ionizante no envelhecimento de aguardente de cana. Departamento de Alimentos e Nutrição – Faculdade de Ciências Farmacêuticas. – UNESP in Anais do Congresso Brasileiro de Tecnologia de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ, 1998.
9. Ministério da Agricultura. Portaria nº 371. Complementação de padrões de identidade e qualidade para destilados alcóolicos. Brasília-DF, 1974.
10. Bezerra, C. W. B. Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2} . Dissertação de Mestrado. São Carlos-SP, IQSC-USP, 1994.
11. ABNT – Norma Brasileira NBR 5992/80 (INMETRO) – Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas com água. Rio de Janeiro: 1980. 31p.