

**INFLUÊNCIA DO MATERIAL DO ALAMBIQUE NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AGUARDENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR****Ronaldo F. Nascimento, Daniel R. Cardoso, Benedito dos Santos Lima Neto e Douglas Wagner Franco**

Instituto de Química de São Carlos - USP - Departamento de Química e Física Molecular - Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

**João Bosco Farias**

Departamento de Alimentos e Nutrição - FCF - UNESP - CP 502 - 14801-902 - Araraquara - SP

Recebido em 15/9/97; aceito em 26/2/98

**THE INFLUENCE OF THE MATERIAL USED IN BUILDING THE DISTILLER IN THE SUGAR-CANE-SPIRIT CHEMICAL PROFILE. This paper describes variations in the profile of the main volatile organic compounds present in Brazilian sugar cane spirits distilled in copper and stainless steel distillers. The main organic compounds: aldehydes, ketones, carboxylic acids, alcohols and esters, were determined through High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and High Resolution Gas Chromatography (HRGC). The spirits produced in copper distillers exhibit higher contents of aldehydes with respect to the ones produced in stainless steel. The inverse is true with respect to the higher alcohol and ester contents. No significant variation has been observed for the carboxylic acids.**

**Keywords: Brazilian sugar cane spirits; chromatography; distillers; volatiles.**

**INTRODUÇÃO**

A aguardente de cana-de-açúcar, também conhecida como caninha, é por definição um produto alcoólico, com graduação alcoólica entre 38-54<sup>o</sup>GL, obtido pela destilação do caldo de cana fermentado<sup>1</sup>. Embora cachaça se refira ao produto do destilado do melaço, na linguagem popular caninha e cachaça são considerados sinônimos.

Nos últimos anos a aguardente brasileira começou a marcar sua presença no mercado internacional sendo atualmente um dos destilados mais vendidos no mundo<sup>2-5</sup>. Apesar do grande potencial de exportação, acredita-se que, dos 2 bilhões de litros de aguardente produzidos por ano<sup>6</sup>, menos de 1% deste total seja exportado por nossas indústrias.

A contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre é considerada um entrave à exportação da bebida. A análise do teor de íons de cobre, em amostras de aguardente oriundas de diversas regiões do Brasil<sup>6,7</sup>, indicou, em alguns casos, contaminações acima do limite permitido pela legislação brasileira (5 mg/L). Entretanto para a maioria das caninhas estudadas, o teor deste metal oscilou em torno de 4,70 mg/L, portanto abaixo do limite de 5 mg/L permitido pela legislação. O cobre é o material mais frequentemente utilizado na fabricação de alambiques<sup>8,9,10</sup>. Na indústria, o cobre também é utilizado como catalisador na produção de acetaldeído a partir da desidrogenação do etanol<sup>11,12,13</sup>, processo durante o qual ocorre a formação de material carbonáceo na superfície externa do metal<sup>11</sup>. No processo de destilação da aguardente ocorre a formação de carbonato básico de cobre, o azinhavre, na superfície do metal<sup>14,17</sup>. Este carbonato é solubilizado pelos vapores ácidos produzidos durante a destilação, e por arraste conduz à contaminação do produto final por íons de cobre<sup>14-17</sup>. Apesar das indústrias de aguardentes não encontrarem barreira fiscal para o excesso de cobre a nível de mercado interno, o mesmo não ocorre quando se trata do mercado internacional. A legislação de alguns países não tolera mais que 2 mg/L de cobre nos destilados alcoólicos<sup>7</sup>.

Vários pesquisadores esforçaram-se no intuito de reduzir a contaminação na aguardente por íons de cobre. Alguns usaram carvão ativo<sup>17,18</sup>, outras resinas de troca iônica<sup>19</sup>, para a extração de íons de cobre do destilado. Entretanto, após estes procedimentos o produto final não mais apresentava suas características típicas em virtude da retenção também dos compostos ditos secundários, os quais são fundamentais para o aroma e o sabor da bebida<sup>20,21,22</sup>.

A utilização de aço inox, ao invés de cobre<sup>14</sup>, na construção dos alambiques foi outra alternativa para contornar o problema. Esta substituição do cobre dos alambiques acabou por destacar a importância deste metal na qualidade sensorial das aguardentes. Os destilados obtidos em alambiques de aço inox apresentam o característico odor de sulfetos.

A redução na concentração de compostos sulfurados no produto final pode ser obtida, por exemplo, pela introdução de anéis de cobre na parte inferior da coluna de destilação<sup>16</sup>. Entretanto não existe, ao menos de nosso conhecimento, informações sobre as alterações no perfil químico da aguardente em função da composição do material do alambique.

Procurando contribuir para o esclarecimento das alterações que se processam na composição do destilado em função da natureza do material dos alambiques, são relatados neste trabalho os teores dos principais aldeídos, acetona, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres, em amostras de aguardentes destiladas em alambiques de cobre e de aço inox.

**EXPERIMENTAL****Equipamentos**

As análises das 2,4-dinitrofenilidrazonas dos aldeídos e da acetona foram realizadas em um cromatógrafo a líquido Shimadzu (modelo 10-AD), equipado com um injetor-Shimadzu (loop de 20mL) e um detector espectrofotométrico uv-vis tipo fotodiodo (modelo SPD-M6A). Estes derivados foram separados em uma coluna Shimadzu-C18 (25cm x 4,6 mm, dp=5mm). Os ácidos carboxílicos, álcoois superiores e ésteres foram analisados em um cromatógrafo a gás HP (modelo 5890), equipado com um detector por ionização em chama (FID), e separados em uma coluna capilar HP- FFAP (50m x 0,2 mm d.i x 0,33 mm de espessura de filme).

e-mail: douglas@iqsc.sc.usp.br

## Reagentes

Os padrões de aldeídos, acetona, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres foram sempre de grau analítico (Merck, Aldrich). O metanol, a acetonitrila e o diclorometano foram de grau cromatográfico-HPLC (Carlo Erba, Mallinckodt e Merck). A água utilizada foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore). O reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (Aldrich) foi purificado por três recristalizações sucessivas em metanol<sup>23</sup>.

## Preparação dos derivados carbonílicos das 2,4-dinitrofenilhidrazonas

Os derivados carbonílicos da 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foram obtidos conforme descrito na literatura<sup>24-27</sup>: 0,40 g de 2,4-DNPH foram dissolvidas em ácido sulfúrico concentrado (2,0 mL) e água destilada (3,0 mL). Nesta solução 0,10 g dos aldeídos padrões, dissolvidos em etanol (15,0 mL), foram adicionados. Os correspondentes derivados foram isolados via filtração e purificados por recristalização (2 vezes) com etanol absoluto. A pureza das hidrazonas (maior que 99%) foi confirmada por determinação do ponto de fusão e análise elementar (C, H, N). A análise elementar foi efetuada nos laboratórios de microanálise do Instituto de Química da USP/SP.

## Preparo das soluções padrões

Somente foram investigados os principais compostos majoritários e minoritários da classe dos: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois superiores e ésteres cuja presença na aguardente brasileira e em outros destilados havia sido anteriormente estabelecida<sup>25-34</sup>.

As soluções padrões dos derivados carbonílicos das 2,4-DNPHs foram obtidas por diluição de suas correspondentes soluções estoque (1000 mg/L) em meio etanol-água (40:60 v/v). As curvas de calibração foram construídas usando-se quatro pontos, nas seguintes faixas de concentração: formaldeído-DNPH (0-5 mg/l), acetaldeído-DNPH (0-200 mg/l), acetona-DNPH (0-10 mg/L), n-butiraldeído-DNPH (0-10 mg/l), benzaldeído-DNPH (0-10 mg/l) e n-valeraldeído-DNPH (0-5 mg/l). As soluções padrões dos ácidos, álcoois e ésteres também foram obtidas por diluição de suas soluções estoque de 1000mg/l em meio etanol-água (40:60 v/v) nas seguintes faixas de concentração a seguir: ácido acético (0-600 mg/L), ácido iso-valérico (0-400 mg/L), ácido caprílico (0-400 mg/L), ácido n-caprílico (0-400 mg/L), ácido n-cáprico (0-400 mg/L) e ácido láurico (0-550 mg/L); metanol (50-500 mg/L), n-propanol (50-500 mg/L), isobutanol (0-500 mg/L) e álcool isoamílico (0-600 mg/L); acetato de etila (50-500 mg/L), e caprilato de etila (0-150 mg/L).

## Preparação da amostra

Amostras de três diferentes vinhos (caldos fermentados) oriundos da destilaria Beija Flor (Rodovia Araraquara-Guarapiranga Km 17) e das Industrias Müller Ltda., foram destiladas, nas mesmas condições experimentais, em dois alambiques, com capacidade de 20 L cada um. De cada um destes três caldos foram coletadas três amostras (A, B e C) destiladas simultaneamente em alambiques de cobre e aço inox. Estes alambiques foram fabricados pela firma AFONSO PANZADE Capivari (SP), sendo um construído com cobre e o outro com aço inox 316 (0,08% C, 17,0% Cr, 12,0% Ni, 2,50% Mo). Foram coletadas para análise somente as frações denominadas "corpo" ou "coração", destiladas a temperatura de  $96 \pm 1^\circ\text{C}$ . O fluxo de destilado durante o processo foi de  $25 \pm 5\text{ml/min}$ .

A repetibilidade do processo foi estimada (em cada caso) com base na análise de três aguardentes, oriundas da destilação do mesmo vinho, no mesmo alambique.

Cada uma destas amostras foi analisada em duplicata conforme descrito abaixo.

## METODOLOGIA DE ANÁLISE

### Compostos carbonílicos

Uma solução 0,4% de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foi preparada dissolvendo-se 0,40g (2 mmol) de 2,4-dinitrofenilhidrazina em 100,0 mL de acetonitrila. Em um frasco foram introduzidos, consecutivamente 1,00 mL da solução de 2,4-DNPH, 4,00 mL da amostra e 50,0mL de  $\text{HClO}_4$  1,0 M. A solução resultante foi agitada e mantida a temperatura ambiente por 40 min, após o que alíquotas de 25,0mL desta solução foram injetadas no cromatógrafo a líquido.

### Ésteres, ácidos carboxílicos e álcoois superiores

O ácido acético, os álcoois metanol, n-propanol, isobutanol, e álcool isoamílico e o acetato de etila foram determinados diretamente sem concentração prévia da amostra. Para as análises dos ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres minoritários houve necessidade de uma pré-concentração das amostras utilizando extração líquido-sólido, utilizando cartuchos-Supelco (Supelclean ENVII-18, 6 mL, C-18) contendo fase ligada C18. Estes cartuchos foram previamente condicionados com 2,00 mL de metanol e depois com 2,00 mL de solução água-etanol (60:40 v/v com pH ajustado para 5,4), procurando reproduzir uma matriz similar ao da solução da amostra. 50,0 mL da amostra contendo padrões internos (0,905 mg de ácido nonanóico e 0,813mg de hexanol) foram transferidos para um reservatório e eluídos através do cartucho por pressão positiva (velocidade do fluxo  $> 5,0 \mu\text{L/min}$ ). Após a extração efetuou-se a eluição com um volume de 1,00 mL de diclorometano. Alíquotas de 1,00 $\mu\text{L}$  desta última solução foram injetadas diretamente no cromatógrafo a gás.

### Análise quantitativa da fração orgânica

Os aldeídos e a acetona foram quantificados na forma de 2,4-dinitrofenilhidrazonas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) empregando-se o método da padronização externa e a detecção a 365nm<sup>24,25,26</sup>. Os ácidos carboxílicos, os álcoois superiores e os ésteres foram quantificados por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) utilizando-se detector por ionização em chama (FID) e empregando-se o método do padrão interno<sup>36</sup>. O ácido nonanóico foi o padrão interno utilizado na quantificação dos ácidos carboxílicos e o hexanol foi o padrão interno usado na quantificação dos álcoois e ésteres. As concentrações dos padrões internos nas soluções padrões e nas amostras foram de 0,905mg e 0,813mg, respectivamente.

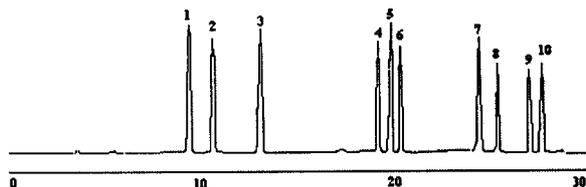
As curvas de calibração foram obtidas por regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno *versus* concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos da unidade. Os padrões sempre foram preparados em meio hidroalcolílico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada.

A análise de dimetilsulfeto foi efetuada nas amostras de aguardente via cromatografia a gás (GC), empregando-se um detector fotométrico de chama (FPD), de acordo com o procedimento descrito na literatura<sup>36</sup>. Estas amostras foram coletadas em banho de gelo e estocadas em frascos fechados a temperatura inferior a  $4^\circ\text{C}$  até o momento da leitura.

### Condições de análise para os compostos carbonílicos

As análises das 2,4-dinitrofenilhidrazonas dos compostos: formaldeído, 5-hidroximetilfurfural, acetaldeído, acroleína, propionaldeído, furfural, n-butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, n-valeraldeído e acetona foram realizadas em um

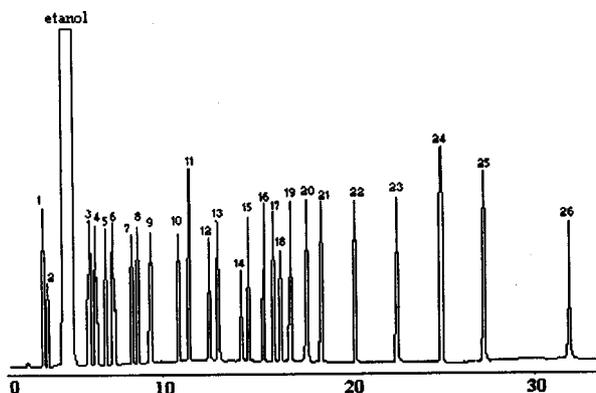
cromatógrafo a líquido, usando-se metanol-água como fase móvel. Para a separação dos derivados foi empregado uma coluna C-18 usando-se metanol-água como fase móvel. O gradiente de eluição em etapas utilizado para separação dos derivados encontra-se descrito na figura 1.



**Figura 1.** Cromatograma das 2,4-dinitrofenildrazonas dos padrões de aldeídos e acetona na coluna Shimadzu C-18 (25 cm x 4,6 mm; 5 µm). Vazão de 1,0 mL/min. Gradiente de eluição: metanol-água (65:35 v/v) durante 15 min, então metanol ; água (75:15 v/v) em 18 min, metanol-água (85:15 v/v) em 20 min, metanol-água (75:25 v/v) em 25 min, metanol-água (70:30 v/v) em 30 min e metanol-água (65:35 v/v) em 35 min. Detecção no UV a 365 nm. Identificação dos picos: 1=formaldeído, 2=5-hidroximetilfurfural, 3=acetaldeído, 4=acroleína, 5=furfural, 6=acetona, 7=n-butiraldeído, 8=benzaldeído, 9=n-valeraldeído e 10=isovaleraldeído.

#### Condições de análise para ácidos carboxílicos, álcoois superiores e ésteres

As análises dos padrões de ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres (ácidos acético propiônico, isobutírico, n-butírico, isovalérico, n-valérico, isocaprílico, n-caprílico, n-heptanóico, n-caprílico, n-cáprico e láurico e metanol, propanol, isobutanol, butanol, 2-butanol, álcool isoamílico, acetato de etila, acetato de amila, acetato de butila, heptanoato de etila, caprilato de etila, caprato de etila, e benzoato de etila, respectivamente) foram realizadas em cromatógrafo a gás (CGAR) empregando-se uma coluna HP-FFAP (Polyethylene Glycol - TPA modified). O programa de temperatura utilizado encontra-se descrito na figura 2. A razão de split foi de 1:15. A vazão do gás de arraste na coluna foi de 1,3 mL/min e para os gases de alimentação do detector, de 30 mL/min de H<sub>2</sub> e 300 mL/min de ar, respectivamente.



**Figura 2.** Cromatograma dos padrões dos álcoois, ésteres e ácidos obtidos por CG-FID em uma coluna capilar FFAP. O programa de temperatura utilizado foi: 50°C (2min) para 190°C (5 min) a 10°C/min então para 230°C (30 min) a 5°C/min. Identificação dos picos: 1= acetato de etila, 2=metanol, 3=2-butanol, 4=n-propanol, 5=acetato de butila, 6=isobutanol, 7=n-butanol, 8=acetato de amila, 9=álcool isoamílico, 10=heptanoato de etila, 11=hexanol (PI), 12=caprilato de etila, 13=ácido acético, 14=ácido propiônico, 15=ácido isobutírico, 16=ácido n-butírico, 17=ácido isovalérico, 18=benzoato de etila, 19=ácido n-valérico, 20=ácido isocaprílico, 21=ácido n-caprílico, 22=ácido heptanóico, 23=ácido caprílico, 24=ácido nonanóico (PI), 25=ácido cáprico e 26=ácido láurico.

#### Análise de sulfato

A análise do teor de sulfato presente nas aguardentes foi efetuada diretamente na aguardente destilada segundo o método do íon Cloronilato de Bário<sup>37</sup>.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta o sumário da análise quantitativa dos aldeídos, acetona, ácidos, álcoois e ésteres encontrados nas amostras das aguardentes estudadas. Estas amostras provenientes do mesmo caldo de fermentação, em número de três, foram destiladas ao mesmo tempo e nas mesmas condições experimentais em alambiques de cobre e aço inox.

**Tabela 1.** Resultados das análises quantitativas dos compostos secundários identificados em aguardentes provenientes do mesmo caldo de fermentação (A) destiladas em alambiques de cobre e inox. Valores de concentração em mg/L<sup>a</sup>.

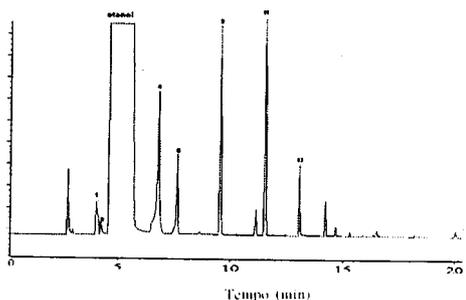
Compostos	Cobre <sup>a</sup>	Inox <sup>a</sup>
formaldeído	< LD	< LD
acetaldeído	19,0 ± 1,21	9,00 ± 0,05
n-butiraldeído	0,19 ± 0,02	0,16 ± 0,02
benzaldeído	0,63 ± 0,03	0,467 ± 0,01
valeraldeído	0,15 ± 0,03	0,198 ± 0,001
acetona	0,41 ± 0,11	0,468 ± 0,025
acetato de etila	16,3 ± 0,12	108 ± 1,25
caprilato de etila	1,60 ± 0,05	6,70 ± 0,57
metanol	1,82 ± 0,02	1,16 ± 0,02
propanol	58,0 ± 2,5	78,2 ± 1,0
isobutanol	203,5 ± 5,7	250 ± 1,13
álcool isoamílico	1095 ± 11,4	1546 ± 8,2
ácido acético	20,7 ± 0,8	21,5 ± 0,7
ácido caprílico	0,12 ± 0,03	0,118 ± 0,012
ácido cáprico	0,15 ± 0,01	0,130 ± 0,011
ácido láurico	0,017 ± 0,002	0,012 ± 0,003

<sup>a</sup> Médias de três amostras analisadas, injeções em duplicatas  
Limite de detecção = 10<sup>-4</sup> mg/L  
< LD = menor que o limite de detecção

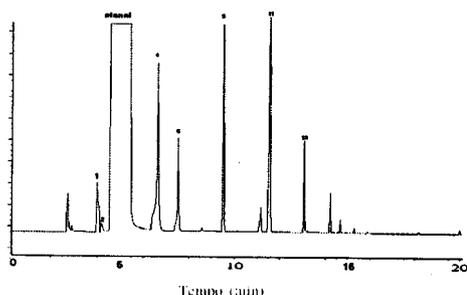
As análises de aldeídos indicam que o teor de acetaldeído é maior nas amostras destiladas em cobre, entretanto a situação é inversa para valeraldeído, cujo teor é superior nas amostras destiladas em alambique de aço inox. Os teores de n-butiraldeído, benzaldeído e valeraldeído não apresentam variação significativa em função do material de construção do alambique. As concentrações médias, expressas em mg/L, dos principais compostos carbonílicos nas amostras destiladas em alambique de cobre e de aço inox são, respectivamente, 19,0 e 9,00 para acetaldeído, 0,191 e 0,163 para n-butiraldeído, 0,632 e 0,467 para benzaldeído, 0,149 e 0,198 para valeraldeído e 0,408 e 0,468 para acetona, (ver tabela 1).

Os cromatogramas das figuras 3-4 e 5-6 indicam os picos correspondentes para ésteres, metanol, álcoois superiores e ácidos identificados nas amostras de aguardente destiladas em alambiques de cobre e aço inox. Com relação os ésteres e álcoois superiores, as diferenças nos teores médios são mais evidentes para: acetato de etila e álcool isoamílico. Os teores destes compostos são maiores nas amostras destiladas em aço inox. Também observa-se diferenças para os compostos ditos majoritários: caprilato de etila, n-propanol e isobutanol. O teor médio de metanol para as amostras destiladas em alambique de cobre foi superior ao encontrado para as amostras destiladas em aço inox. Os teores médios para os diversos ácidos não variaram significativamente para ambas as amostras. A concentração média, em mg/L, dos ésteres, álcoois e ácidos, identificados nas amostras

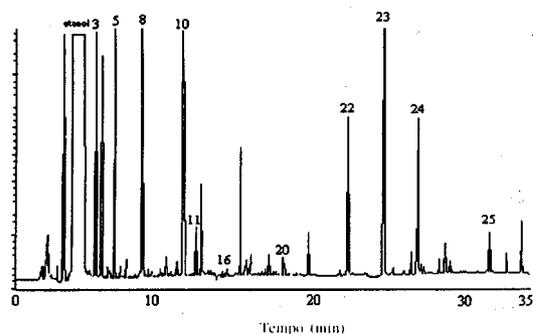
destiladas em alambiques de cobre e de aço inox, são respectivamente: acetato de etila 16,3; 108, caprilato de etila 1,60; 6,70, metanol 1,82; 1,16, n-propanol 58,05; 78,2, isobutanol 203,5; 250, álcool isoamílico 1095; 1546, ácido acético 20,7; 21,5 ácido caprílico 0,119; 0,118, ácido cáprico 0,15; 0,13, ácido láurico 0,017; 0,012. Nas amostras analisadas não foram identificados a nível de nanograma os seguintes compostos: formaldeído, 5-hidroximetilfurfural, acroleína, furfural, isovaleraldeído, 2-butanol, acetato de butila, n-butanol, acetato de amila, heptanoato de etila, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido n-butírico, benzoato de etila, ácido isovalérico, ácido n-valérico, ácido isocaprílico, ácido caprílico, ácido heptanóico, ácido nonanóico, (ver tabela 1).



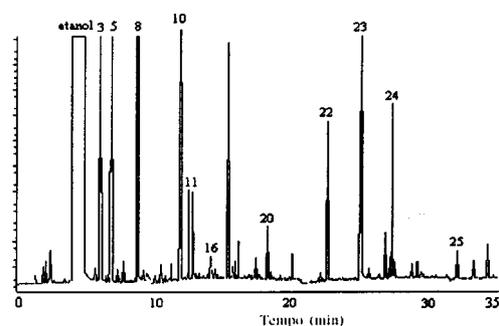
**Figura 3.** Cromatograma da amostra de aguardente não concentrada destilada em alambique de cobre. Condições cromatográficas idênticas às descritas na figura 2. Picos identificados: 1=acetato de etila, 2=metanol, 4=n-propanol, 6=isobutanol, 9=álcool amílico, 11=hexanol (PI), 13=ácido acético.



**Figura 4.** Cromatograma da amostra de aguardente não concentrada destilada em alambique de inox. Condições cromatográficas idênticas às descritas na figura 2. Picos identificados: 1=acetato de etila, 2=metanol, 4=n-propanol, 6=isobutanol, 9=álcool amílico, 11=hexanol (PI), 13=ácido acético.



**Figura 5.** Cromatograma da amostra A de aguardente destilada em alambique de cobre, concentrada por extração em fase sólida C-18. Condições cromatográficas ver na figura 2. Picos: 3=n-propanol, 5=isobutanol, 8=álcool amílico, 10=hexanol (PI) e 11=caprilato de etila, 16=ácido isovalérico, 20=ácido caprílico, 22=ácido caprílico, 23=ácido nonanóico (PI), 24=ácido cáprico e 25=ácido láurico.



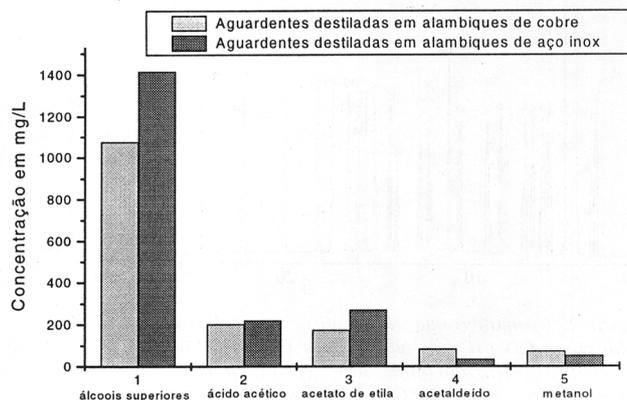
**Figura 6.** Cromatograma da amostra A de aguardente destilada em alambique de aço inox, concentrada por extração em fase sólida C-18. Condições cromatográficas ver na figura 2. Picos: 3=n-propanol, 5=isobutanol, 8=álcool isoamílico, 10=hexanol (PI), 11=caprilato de etila, 16=ácido isovalérico, 20=ácido caprílico, 22=ácido caprílico, 23=ácido nonanóico (PI), 25=ácido láurico.

As aguardentes destiladas em alambique de cobre apresentam teores médios de aldeídos totais (19,72 mg/L) e metanol (1,82 mg/L) nitidamente superiores aos das destiladas em alambique de aço inox, cujos teores são de 9,83 mg/L para aldeídos totais e de 1,16 mg/L para o metanol. O inverso é observado quanto aos teores de álcoois superiores e ésteres. O produto oriundo de alambique de cobre apresenta um teor médio total de álcoois superiores de 1,36 g/L. Este valor é inferior ao observado para aguardentes destiladas em aço inox: 1,87 g/L. No que diz respeito ao teor médio total de ácidos e de acetona, as diferenças observadas não foram significativas.

As observações acima, são apoiadas pelas análises cromatográficas de seis outras aguardentes, provenientes de outros dois diferentes caldos de fermentação, e destiladas três a três em alambiques de cobre (3) e aço inox (3).

Nossos resultados sugerem que o material de construção do alambique não somente influencia nos teores médios totais de cada função orgânica mas também influi no perfil individual destas funções.

Estas acentuadas diferenças dos teores de acetaldeído, ésteres e álcoois nas amostras, oriundas de alambiques fabricados com diferentes materiais, são provavelmente responsáveis por grande parte das diferenças de qualidade sensorial apresentadas por estas amostras de aguardentes. As aguardentes destiladas em alambiques de cobre são preferidas pelos apreciadores da bebida<sup>16</sup>, em função de seu aroma e sabor.



**Figura 7.** Histograma comparando os teores médios dos principais compostos secundários majoritários, presentes na composição química das aguardentes estudadas provenientes do caldo fermentado (B) e controlados por lei<sup>7,21</sup>. Álcoois superiores soma de: propanol, isobutanol e álcool isoamílico; Metanol: Concentração multiplicada 100 vezes.

As maiores concentrações dos aldeídos, com exceção do valeraldeído, nas amostras destiladas em alambique de cobre com relação as destiladas em aço inox, provavelmente se deva a conhecida reação de desidrogenação dos álcoois a aldeídos<sup>11</sup>.

Além de sua participação na formação de aldeídos, o cobre age de forma a reduzir o teor de compostos sulfurados voláteis no destilado<sup>36,38,39</sup>, e portanto o desagradável odor típico de sulfetos. As análises efetuadas indicam que o principal componente desta classe de compostos é o dimetilsulfeto (DMS). O teor de DMS nas amostras destiladas em alambiques de aço inox (250mg/L) é superior ao das amostras destiladas em alambiques de cobre (150mg/L). Foi também constatado que as amostras destiladas em alambiques de cobre apresentam teor de sulfato (17 mg/L) cerca de 4 vezes superior ao das mesmas amostras destiladas em alambiques de aço inox (4 mg/L).

Torna-se novamente evidente a influência do material com que foi fabricado o alambique na qualidade do produto final e a importância do conhecimento das reações que ocorrem durante o processo de destilação.

Estudos nesta direção estão em andamento em nosso Laboratório e os resultados serão relatados posteriormente.

#### AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq, CAPES, Ancona Ltda. e Indústrias Müller de Bebidas Ltda. pelos auxílios financeiros. Aos professores Dr. Hans Viertler, Dr. João Camasseto, Dr. Tercio Barbosa Ferreira (in memorian), Dr. João Batista Fernandes e Dr. Paulo Cesar Vieira pela doação de diversos reagentes utilizados como padrões.

#### REFERÊNCIAS

1. Ministério da Agricultura, Complementação de Padrões de Identidade e Qualidade para Destilados Alcoólicos, Brasília, Portaria nº 371, Doc. de 18/09/74.
2. *Impact International*, **1996**, october & november.
3. *Veja*, **1994**, 26 de outubro, 70.
4. *Folha de São Paulo*, **1997**, 19 de maio, 9.
5. *Drinks International*, **1994**, July/August, 40.
6. Franco, D. W.; Lima, B. S.; *O Engarrafador Moderno*. **1994**, 5, 33.
7. Lima Neto, B. S.; Bezerra, C. W. B.; Polastro, L. R.; Campos, P.; Nascimento, R. F.; Furuya, S. M. B.; Franco, D. W.; *Quím. Nova*. **1994**, 17, 220.
8. Lucena, V. G.; *Brasil Açucareiro*. **1959**, 6, 14.
9. Ducan, P. S.; Piggott, J. R.; *Science of Technology of Whiskies*, Longman Scientific Technical, Ed.; New York, (1989).
10. Ventutini, N.; *La mia grappa: tutto quello che bisogna sapere per fare e sceglieri la grappa migliore*, Padova; MEB, Ed., (1987).
11. Gonzalez, E. A. U.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal de São Carlos; São Carlos, SP, 1987.
12. Caldeira, A. C.; Figueiredo, A. M.; Odloak, D.; Neto, I. M.; *1º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica*, São Paulo, SP, 1981, p. 321.
13. Fahmy, S. L.; Schmal, M.; *1º Seminário de Catálise*, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, p. 271.
14. Faria, J. B.; Campos, M. A. P.; *Alimentos e Nutrição* **1989**, 1, 117.
15. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 7. Interscience, ED; New York, **1951**; 3ª ed, p 102-103.
16. Faria, J. B.; Lourenço, E. J.; *Alimentos e Nutrição*. **1990**, 2, 93.
17. Lucena, V. G.; *Brasil Açucareiro*. **1959**, 6, 406.
18. Rankie, B. C.; *Journal of Science of Food and Agriculture*. **1961**, 12, 3.
19. Oliveira, A. J.; *Tese de Doutorado*; Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz; Piracicaba, SP, 1970.
20. Aquarone, E.; Lima, U. de Almeida & Borzani, W.; *Alimentos e bebidas produzidas por fermentação*; Edgar Blücher, Ed.; São Paulo, 1983; Biotecnologia, 5, p. 243.
21. Mutton, M. J. R.; Mutton, M. A.; *Aguardente de Cana - Produção e Qualidade*, FUNEP, Ed.; Jaboticabal, 1992.
22. Masuda, M., Nischinura, K.; *Journal of Food Science*. **1981**, 47, 101.
23. Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y., Morrill, T. C. *Identificação Sistemática de Compostos Orgânicos*; Guanabara Dois, Ed.; Rio de Janeiro, 1983.
24. Blau, K.; Halket, J. *Handbook of Derivatives for Chromatography*, 2ª ed.; Wiley, Ed.; England, 1993.
25. Nascimento, R. F.; Marques, J. C.; Neto, B. S. L.; Keukeleire, D. D.; Franco, D. W. *Journal of Chromatography A*. (in press).
26. Nascimento, R. F.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W.; *Engarrafador Moderno*. **1997**, 2, 74.
27. Andrade, J. B.; Reis, J. N.; Rebouças, M. V.; Pinheiro, H. L. C.; Andrade, M.; *Química Analítica*. **1996**, 15, 144.
28. Stevens, R. K.; *Journal of Association of Official Analytical Chemistry*. **1965**, 48, 802.
29. Masuda, M.; Yamamoto, M.; Asakura, Y.; *Journal of Food Science*. **1985**, 50, 264.
30. Ding, M.; Koizumi, H.; Suzuki, Y.; *Analytical Sciences*. **1995**, 11, 239.
31. Nykänen, L.; Puputti, E.; Suomalainen, H.; *Jornal of Food Science*. **1968**, 33, 88.
32. Metcalfe, L. D.; Schmitz, A. A.; *Armour Industrial Chemical Co*. **1961**, 33, 363.
33. Boscolo, M.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade de São Paulo; São Carlos, SP, 1996.
34. Bezerra, C. W. B.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade de São Paulo; São Carlos, SP, 1994.
35. Antoenelli, A.; Galli, M.; *Cromatographia*. **1995**, 41, 722-725.
36. Nascimento, R. F.; *Tese de Doutorado*; Universidade de São Paulo; São Carlos, SP, 1997.
37. Bertolacini, R. J.; Barney, J. E.; *Analytica Chemistry* **1957**, 29, 281.
38. Litchev, V.; *American Journal o Enology and Viticulture* **1989**, 40, 31.
39. Faria, J. B.; Deliza, R.; Rossi, E. A.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **1993**, 13, 89.