ASPECTOS DA TIPIFICAÇÃO DA AGUARDENTE

Roni Vicente Reche

Dissertação apresentada no Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr Douglas Wagner Franco

São Carlos, 2006

Este trabalho é dedicado a toda minha família, base para alcançarmos qualquer objetivo na vida, e principalmente a minha mãe Vera e ao meu pai Clóvis, por estarem sempre ao meu lado.

"A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las."

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Clóvis (*In memorian*) e Vera, por sempre estarem ao meu lado em todas as situações.

Ao meu irmão Tiago e à minha cunhada Karine, por me presentearem com a menininha mais linda do mundo, minha sobrinha Larissa.

A todos meus parentes que me ajudaram nos momentos em que precisei.

A Nina e a Pretinha por me ajudarem muito nos momentos em que a tristeza parecia que iria me vencer.

A todos os amigos do laboratório, Alexandre Itapira, Carlão, Wendel, Olívia, Luciana, Daniel, Alexandre Bahiano, Mário, Manassés, Silmara e Ellen, por sempre me ajudarem em todos os momentos em que eu precisei e por sempre estarem ao meu lado nos momentos difíceis da vida.

Ao Prof. Benedito, por colaborar comigo todas as vezes que precisei de sua ajuda profissional, e também por demonstrar-se um grande amigo.

Ao Prof. Douglas pela orientação e confiança na elaboração deste trabalho.

Aos amigos que adquiri com o tempo, os amigos da graduação, os amigos de outros laboratórios, os amigos que já foram embora trilhar seus caminhos, e a todos aqueles que, de alguma maneira, sempre estiveram presentes em minha vida.

A todos os profissionais que trabalham aqui no IQSC que de alguma maneira colaboraram com o resultado deste trabalho.

A FAPESP pela bolsa concedida para elaboração deste trabalho.

A Deus, pois sempre que eu pedi coragem ele me deu problemas e me indicou a solução destes, sempre que eu pedi conhecimento Ele me mostrou que deveria ouvir os mais experientes, e, depois de tudo isso, ainda me proporcionou poder chegar até onde cheguei.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i

Lista de Tabelas v

Lista de Esquemas vii

Lista de Anexos viii

Resumo ix

Abstract x

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Tipificação da aguardente paulista 1

1.2. A produção de aguardente 5

1.3. Componentes secundários da aguardente 7

1.4. Destilação em alambique de cobre 10

1.4.1. Alambique de um corpo 11

1.4.2. Alambique de dois corpos 13

1.4.3. Alambique de três corpos 13

1.5. Destilação em coluna 14

1.6. Análise Multivariada 17

1.6.1. Análise de Componentes Principais (PCA) 18

1.6.2. Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) 18

1.6.3. Análise Discriminante (DA) 21

1.6.3.1. Análise Discriminante Linear (LDA) e Quadrática (QDA) 21

1.6.3.2. Análise Discriminante Canônica (CDA) 22

1.6.4. Análise de Fatores (FA) 23

1.6.5. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) 23

2. OBJETIVOS 25

3. MATERIAIS E MÉTODOS 27

3.1. Análise de Aldeídos e Cetonas 27

3.2. Análise Isotópica 30

3.3. Análise de Íons Metálicos 30

3.4. Análise de Dimetilsulfeto 33

3.5. Análise de Álcoois, Ácido Acético e Acetato de Etila 36

3.6. Análise de Carbamato de Etila 38

3.7. Análise Multivariada 41

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 43

4.1. Distinção entre aguardente destilada em alambique de cobre da aguardente destilada em coluna de aço inoxidável 47

4.1.1. Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*) 48

4.1.2. Análise de Fatores (*FA – Factor Analysis*) 52

4.1.3. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Square*) 55

4.1.4. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*) 58

4.1.5. Análise Discriminante Canônica (*CDA – Canonical Discriminant Analysis*) 59

4.1.6. Análise Discriminante Linear (*LDA – Linear Discriminant Analysis*) 63

4.1.7. Análise Discriminante Quadrática (*QDA – Quadratic Discriminant Analysis*) 67

4.2. Distinção entre aguardente destilada em alambique de cobre, aguardente destilada em coluna de aço inoxidável e aguardente destilada em alambiques mistos 70

4.2.1. Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*) 72
4.2.2. Análise de Fatores (*FA – Factor Analysis*) 76
4.2.3. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Square*) 80
4.2.4. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*) 83
4.3. Sobre os compostos considerados nas separações entre alambiques de cobre e colunas de aço inoxidável 84
4.4. Tipificação das aguardentes do Estado de São Paulo 93
4.4.1. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*), Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*) 95
4.5. Distribuição geográfica das aguardentes do Estado de São Paulo 112
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Alambique de um corpo utilizado na destilação “simples”.	12
Figura 2	–	Esquema do alambique de três corpos utilizado em destilarias.	14
Figura 3	–	Coluna de Destilação[13].	16
Figura 4	–	Cromatograma típico dos padrões de aldeídos e cetonas analisados com número em cada padrão.	29
Figura 5	–	Cromatograma típico de uma amostra de aguardente analisada, com número em cada composto correspondente.	30
Figura 6	–	Espectro de massas do dimetilsufeto apresentando os dois fragmentos de maior intensidade relativa[18].	34
Figura 7	–	Cromatograma do padrão de dimetilsulfeto.	35
Figura 8	–	Cromatograma de uma amostra de aguardente para análise de DMS.	35
Figura 9	–	Cromatograma obtido de um GC-FID para análise de álcoois, ácido acético e acetato de etila. 1 – acetato de etila; 2 – metanol; 3 – etanol; 4 – butanol-2; 5 – propanol; 6 – isobutanol; 7 – butanol-1; 8 – álcool isoamílico; 9 – hexanol (padrão interno) e 10 – ácido acético.	37
Figura 10	–	Cromatograma obtido no GC-FID para análise de álcoois, ácido acético e acetato de etila. 1 – acetato de etila; 2 – metanol; 3 – etanol; 4 – butanol-2; 5 – propanol; 6 – isobutanol; 7 – butanol-1; 8 – álcool isoamílico; 9 – hexanol (padrão interno) e 10 – ácido acético.	38
Figura 11	–	Espectro de massas do carbamato de etila apresentando os íons (m/z) com maior intensidade relativa.	39
Figura 12	–	Cromatograma dos padrões de carbamato de etila e propila (A) e de uma amostra de aguardente (B), sendo 1 = carbamato de etila e 2 = carbamato de propila.	40
Figura 13	–	Gráfico de Escores obtido para o conjunto de amostras de aguardente (grupo vermelho = 27 amostras e grupo preto = 55 amostras).	49

Figura 14 – Gráfico de pesos entre PC 1 x PC 2 para o conjunto de 82 amostras. 50

Figura 15 – Gráfico de Escores entre os fatores 1 e 2 da FA, sendo 27 amostras de coluna e 55 amostras de alambique. 52

Figura 16 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 da FA. 53

Figura 17 – Gráfico de Escores entre as componentes 1 e 2 da PLS. 56

Figura 18 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 da PLS. 57

Figura 19 – Gráfico de Escores da CDA, considerando 27 amostras destiladas em colunas e 55 amostras destiladas em alambiques de cobre (A e B = amostras 5 e 16 do modelo respectivamente). 59

Figura 20 – Gráfico de Escores da CDA, considerando Root 1 x Root 2 (A e B = amostras 5 e 16 do modelo respectivamente, C = amostra teste 12). 61

Figura 21 – Gráfico de Escores da PCA considerando três grupos de amostras de aguardentes (73 amostras de alambique de cobre – pontos pretos, 43 amostras de coluna de aço inox – pontos vermelhos e 40 amostras de alambiques mistos – pontos verdes) e PC1 x PC 2, sendo A = amostra 20 do grupo teste e B = amostra 93 do grupo modelo. 73

Figura 22 – Gráfico de pesos da PC 1 x PC 2 considerando três grupos. 74

Figura 23 – Gráfico de Escores entre os fatores 1 e 2 da FA considerando três grupos (73 amostras de alambique de cobre – pontos pretos, 43 amostras de coluna de aço inox – pontos vermelhos e 40 amostras de alambiques mistos – pontos verdes), sendo A = amostra 20 do grupo teste e B = amostra 93 do grupo modelo. 76

Figura 24 – Gráfico de pesos do 1º Fator x 2º Fator considerando três grupos. 79

Figura 25 – Gráfico de Escores entre as componentes 1 e 2 considerando três grupos. 80

Figura 26 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 considerando três grupos. 81

Figura 27 – Concentração de carbamato de etila nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 85

Figura 28 – Concentração de benzaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 86

Figura 29 – Concentração de DMS nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 87

Figura 30 – Concentração de ácido acético nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 88

Figura 31 – Concentração de formaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 89

Figura 32 – Concentração de cobre nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 90

Figura 33 – Concentração de propionaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas. 91

Figura 34 – Mapa do Estado de São Paulo com as marcações das cidades onde foram coletadas as amostras. 94

Figura 35 – Dendrograma com dois grupos de amostras de aguardente (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras). 96

Figura 36 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras). 97

Figura 37 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA. 98

Figura 38 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras). 100

Figura 39 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 3 obtido para a análise de PCA. 102

Figura 40 – Dendrograma com três grupos de amostras de aguardente (grupo azul – 34 amostras, grupo verde – 60 amostras e grupo vermelho – 13 amostras). 104

Figura 41 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (grupo azul – 34 amostras, grupo verde – 60 amostras e grupo vermelho – 13 amostras). 105

Figura 42 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA. 106

Figura 43 – Dendrograma com três grupos de amostras de aguardente (grupo azul – 40 amostras, grupo verde – 31 amostras e grupo vermelho – 36 amostras). 108

Figura 44 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (grupo azul – 40 amostras, grupo verde – 31 amostras e grupo vermelho – 36 amostras). 109

Figura 45 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA. 111

Figura 46 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a primeira análise de HCA e PCA. 113

Figura 47 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a segunda análise de HCA e PCA. 115

Figura 48 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a terceira análise de HCA e PCA. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Concentração máxima e mínima permitida pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento contido na Legislação da Cachaça[5].	3
Tabela 2	–	Condições analíticas utilizadas na análise dos íons metálicos e coeficiente de correlação das curvas de calibração.	32
Tabela 3	–	Parâmetros instrumentais utilizados no ICP OES para análise dos íons.	33
Tabela 4	–	Concentração média, mediana, menor valor e maior valor de concentração de cada composto analisado.	44
Tabela 5	–	Valores de pesos obtidos na separação PC 1 x PC 2 para cada discriminantes químicos obtido.	51
Tabela 6	–	Valores de pesos obtidos na separação 1º Fator x 2º Fator.	54
Tabela 7	–	Valores de variância acumulada obtidos na PLS.	55
Tabela 8	–	Classificação obtida na CDA para os dois grupos de aguardentes.	60
Tabela 9	–	Classificação obtida na CDA para as amostras teste.	62
Tabela 10	–	Classificação das amostras no modelo da LDA.	63
Tabela 11	–	Classificação das amostras após a validação cruzada do modelo da LDA.	64
Tabela 12	–	Classificação das amostras teste.	65
Tabela 13	–	Classificação das amostras no modelo da QDA.	67
Tabela 14	–	Classificação das amostras após a validação cruzada do modelo da QDA.	68
Tabela 15	–	Classificação das amostras teste.	69
Tabela 16	–	Valores de pesos obtidos na separação PC 1 x PC 2 com três grupos.	75
Tabela 17	–	Valores de pesos obtidos na separação 1º Fator x 2º Fator com três grupos.	78
Tabela 18	–	Valores de pesos obtidos na separação de PC 1 x PC 2.	99
Tabela 19	–	Valores de pesos obtidos na separação de PC 1 x PC 2.	101

Tabela 20 – Valores de pesos obtidos na análise de PCA (PC 1 x PC 2). 107
Tabela 21 – Valores de pesos obtidos na análise de PCA (PC 1 x PC 2). 111

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reações entre cobre, cianeto e outros compostos originando carbamato de etila[20]. 8

Esquema 2 – Reação de derivação para análise de aldeídos e cetonas[33]. 28

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I	–	Fluxograma explicativo desde a coleta das amostras até a análise	126
ANEXO II	–	Tipo do destilador das amostras do Estado de São Paulo	127
ANEXO III	–	Aldeídos e Cetonas (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo	130
ANEXO IV	–	Íons metálicos (mg.100mL^{-1}) nas amostras do Estado de São Paulo	139
ANEXO V	–	Álcoois (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo	142
ANEXO VI	–	Outros compostos (mg.L^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo	145
ANEXO VII	–	Destilador utilizado na produção das aguardentes do grupo teste	148
ANEXO VIII	–	Aldeídos e Cetonas (mg.100mL-1 de álcool anidro) no grupo das amostras teste	149
ANEXO IX	–	Íons metálicos (mg.100mL^{-1}) no grupo das amostras teste	152
ANEXO X	–	Álcoois (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) no grupo das amostras teste	153
ANEXO XI	–	Outros resultados (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) no grupo das amostras teste	154

RESUMO

Com o intuito de contribuir para a tipificação da aguardente paulista, 35 analitos foram analisados em 107 amostras coletadas no Estado de São Paulo no momento da sua destilação. Os resultados analíticos foram avaliados utilizando-se análise multivariada (quimiometria). A quimiometria foi utilizada para definir os melhores discriminantes químicos em cada tipo de análise.

Na distinção entre a aguardente destilada em alambique e a aguardente destilada em coluna contínua, as análises exploratórias (PCA, HCA e PLS) demonstraram que existe uma distinção entre estes dois grupos de bebidas. Os modelos estatísticos criados utilizando-se das análises de LDA e CDA apresentaram uma porcentagem de acerto superior a 95,0% na distinção entre estes dois grupos de bebidas.

Quando considerado, na análise exploratória, três grupos de bebidas (alambiques típicos, colunas típicas e alambiques mistos), esta apresentou bons resultados apenas nas análises de PCA e HCA. Não foi criado modelo estatístico considerando três grupos de bebidas.

Na última etapa deste trabalho, foi realizada uma análise exploratória (PCA e HCA) nas 107 amostras coletadas no Estado de São Paulo, sem considerar o processo de destilação. Foram encontrados diferentes agrupamentos considerando as características químicas de todas as amostras. No entanto, a correlação definitiva entre estes grupos e as características regionais do Estado de São Paulo não foi observada.

ABSTRACT

Aiming at achieving typification of the paulista sugar-cane spirits, 35 compounds were analyzed in 107 samples collected in the State of São Paulo at the moment of distillation. The analytical results were obtained through multivariate analysis (chemometric), which was used to determine the best chemical discriminates in each type of the statistical analysis.

Exploratory analyses (PCA, HCA and PLS) showed a distinction between the sugar-cane spirits distilled in stills and the ones distilled in continuous columns. After conducting LDA and CDA analyses, the resulting statistical models revealed a significantly high probability (95,0%) to correctly identify the system of distillation used in the process.

Exploratory analyses performed in typical stills, typical columns and mixed stills showed good results for PCA and HCA only. No statistical models considering the three groups of drinks were created.

The last phase of the present study involved exploratory analyses (PCA and HCA) performed in the 107 samples collected in the State of São Paulo. Considering the chemical characteristics of all samples, different groupings were found. However, a definitive correlation among these groups with the production areas in the State of São Paulo was not observed.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Tipificação da aguardente paulista

A produção de aguardente de cana brasileira está estimada em torno de 2 bilhões de litros por ano, sendo que apenas 1% do total é exportado. Apesar da atual exportação ainda ser pequena, os produtores dizem que é um começo esperançoso para um setor que até recentemente era voltado exclusivamente para o vasto mercado doméstico do Brasil[1].

O Brasil exportou US$ 10 milhões em cachaça em 2003, em comparação a apenas US$ 7,3 milhões em 1999, quando o governo começou a promover a cachaça nos mercados estrangeiros. Neste ano, as exportações de cachaça devem atingir US$ 14 milhões, em grande parte para a Alemanha e Portugal, segundo estimativas oficiais. Até 2010, a indústria de cachaça do Brasil – que emprega 400 mil pessoas e produz mais de 5 mil marcas – estima que as exportações atingirão US$ 30 milhões[2].

As 5 mil marcas de cachaça existentes no Brasil estão divididas desta maneira: 44% em São Paulo, 12% em Pernambuco e Ceará, 8% em Minas Gerais e Rio de Janeiro e 36% em outras localidades[2].

O impacto deste volume de produção e a ampliação do mercado vêm despertando o interesse de se realizar melhorias no processo de produção e implementar controles mais rígidos, quer no processo de produção, quer sobre as qualidades químicas e organolépticas da cachaça. Paralelamente, uma postura mais agressiva tem sido implementada, objetivando a conquista de novos mercados, principalmente o mercado internacional[3].

Os termos aguardente e cachaça foram regulamentados pelo Decreto Presidencial Nº 4072 de 03/01/2002, definindo cachaça e aguardente de cana como sinônimos do destilado de cana-de-açúcar fermentado e produzido no Brasil[4]. Portanto, pela definição, aguardente é o destilado de cana-de-açúcar com graduação alcoólica entre 38 e 54% em volume, e cachaça é o destilado de cana-de-açúcar com graduação alcoólica entre 38 e 48% em volume[4] (ou seja, é a aguardente de cana produzida exclusivamente no Brasil).

A Tabela 1 apresenta os valores limites de concentração dos compostos regulamentados pelo Ministério da Agricultura na Legislação da Cachaça[5].

Melhorias na qualidade da aguardente impõem o estabelecimento de um controle de qualidade químico superior ao existente[3]. Esta melhoria é importante não apenas do ponto de vista comercial, mas principalmente considerando os efeitos que um produto contendo compostos indesejáveis do ponto de vista toxicológico pode causar à saúde do consumidor[3,6].

Dentre os vetores que definem a bebida, encontram-se as características da matéria-prima, as quais são funções dos fatores pedoclimáticos (solo, clima, etc...), e do processo de produção. Assim, é de se esperar que as aguardentes de cana brasileiras apresentem semelhanças e diferenças entre si, em função de sua origem, como já observado para outras bebidas[7,8,9,10,11,12].

Estas semelhanças e diferenças são traduzidas por indicadores químicos e sensoriais que provavelmente podem correlacionar-se à origem geográfica. Estes indicadores não são ditados apenas pelos fatores pedoclimáticos e pela matéria-prima, mas também por hábitos e tradições

locais que podem influenciar decisivamente durante o processo de produção da bebida[8,9,12].

Tabela 1 – Concentrações máxima e mínima permitidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento contidas na Legislação da Cachaça[5].

Compostos	Unidade	Mínimo	Máximo
Cobre	$mg.L^{-1}$		5,0
Chumbo (válido após 2008)	$mg.L^{-1}$		0,20
Arsênio (válido após 2008)	$mg.L^{-1}$		0,20
Acidez volátil em ácido acético	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		150
Ésteres em acetato de etila	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		200
Aldeídos em aldeído acético	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		30
Metanol	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		20
Teor Alcoólico a 20ºC	% em volume a 20ºC	38	48
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		5,0
Soma dos álcoois isobutílico, isoamílicos (2-metil 1butanol + 3-metil-1-butanol) e n-propílico	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		360
Congêneres (Soma da acidez volátil, aldeídos, ésteres totais e álcoois superiores)	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.	200	650
Carbamato de Etila (válido após 2010)	$mg.L^{-1}$		0,15
Acroleína (válido após 2008)	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		5,0
2-butanol (válido após 2008)	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		10
1-butanol (válido após 2008)	$mg.100\ mL^{-1}$ de A.A.		3,0
Teor de Açúcar	adoçada ($g.L^{-1}$)	6,0	30

A.A. = Álcool Anidro

Dentre os fatores pedoclimáticos, o solo e o clima, e também a altitude, são os mais importantes, e talvez os mais complexos, a serem considerados, devido a uma grande variação desses fatores por todo o Estado de São Paulo. A abordagem destes fatores carece de um levantamento de algumas características específicas como os diversos tipos de solos e clima (microclima) nas regiões onde foram realizadas as coletas das amostras.

As matérias-primas utilizadas na produção de aguardente também devem ser levadas em consideração. É concebível uma variação na composição química da aguardente quando se altera qualquer variável do processo de produção, como a variedade da cana-de-açúcar, adição de farelos, lavagem da cana, embebição, entre outros. Este fato também é observado com relação à água utilizada na correção do ºBrix (Grau Brix – porcentagem de sólidos solúveis[13]) e da graduação alcoólica.

O trabalho pioneiro na denominação de origem foi de Martin, que, trabalhando com isótopos de hidrogênio, conseguiu correlacionar a origem de vinhos da região de Bordeaux na França[14].

No levantamento bibliográfico realizado encontramos outros trabalhos visando a caracterização e/ou autenticação de várias classes de bebidas (vinhos, cervejas, grapas) utilizando dados de composição química e análise multivariada[8-12,14]. Dentre esses trabalhos, alguns tentaram correlacionar à composição química com a região de produção da bebida. Estes estudos propõem a separação dos diferentes tipos de bebidas em grupos, buscando comprovar a sua autenticidade e origem[8-12,14].

A dificuldade em determinar a origem de uma bebida está na procedência das amostras, pois muitas vezes esta é produzida em um local e

adquirida por produtores de outros locais que a embalam e a comercializam como de sua própria produção (conhecidos como engarrafadores, ou “estandardizadores”). Fica evidente, portanto, que a origem das amostras é um fator fundamental para que a busca de correlações entre indicadores químicos e a origem geográfica possa ser efetuada[8].

1.2. A produção de aguardente

Na produção de aguardente, deve-se considerar a formação de componentes em virtude das reações que ocorrem durante a fermentação, dentro dos alambiques de cobre e nas colunas de aço inox (com partes em cobre), que funcionam como verdadeiros reatores[13,15].

Um fator importante a ser observado no caldo de cana que será utilizado na fermentação é a ausência de bagacilhos da cana, ou seja, o caldo de cana deverá ser filtrado e, portanto, eliminado um dos precursores da presença de metanol (a pectina presente nos bagacilhos)[13].

Outro fator importante antes da fermentação é o controle do ºBrix. O ºBrix do mosto deverá situar-se em uma faixa de valor tal, a fim de que o teor alcoólico, no decorrer do processo fermentativo, não atinja valor elevado capaz de causar a intoxicação do fermento. O valor inicial do ºBrix deverá ser ajustado de modo que ao final da fermentação este valor esteja o mais próximo de zero e o teor alcoólico do vinho não ultrapasse 89% em volume. No caso da aguardente, recomenda-se utilizar o mosto de caldo de cana na faixa entre 14 – 16 ºBrix.

Concluída a fermentação do mosto, obtém-se o vinho, que apresenta composição diferente, em virtude das transformações que se desenvolveram

durante a fermentação. No vinho podemos encontrar compostos de natureza gasosa, sólida e líquida[13].

Os principais compostos gasosos encontrados são: gás carbônico, oxigênio e nitrogênio (ar atmosférico) dissolvidos.

Os líquidos mais importantes são a água (80 a 90%) e o álcool etílico (6 a 10%). Os álcoois amílico, iso-amílico, propílico, iso-propílico, butílico e isobutílico, aldeídos, furfural, glicerina e ésteres (acetato de etila, propionato de metila, entre outros) constituem outra parcela dos líquidos no vinho, de pequena relevância quanto ao seu volume (1 a 3%), mas de grande importância na qualidade organoléptica dos destilados[15].

As matérias sólidas são constituídas pelos sais minerais e açúcares não fermentados dissolvidos e pelas células de leveduras, de bactérias, terra, bagacilhos e outras impurezas mecânicas em suspensão.

Quando se realiza a destilação do vinho, é fundamental o conhecimento do ponto de ebulição das substâncias, pois indica a possibilidade da separação entre as mais voláteis (água, álcool etílico, aldeídos, álcoois superiores, ácido acético, ésteres, ácidos orgânicos), das não voláteis (células de leveduras, bactérias, sólidos em suspensão, proteínas, entre outros resíduos), resultando em duas frações, conhecidas como “flegma” e “vinhaça”[15].

O flegma, produto principal da destilação do vinho (líquido resultante da fermentação do caldo da cana após a decantação e retirada do fermento), é constituído por uma mistura hidroalcóolica impura, cuja graduação depende do tipo de aparelho utilizado na destilação. A vinhaça é o resíduo da destilação do vinho, constituída de água, sais, células de leveduras e bactérias, além de resíduos diversos[13].

1.3. Componentes secundários da aguardente

Entende-se por componentes secundários ou congêneres àqueles encontrados em baixa concentração, como os ésteres, álcoois (com excessão do etanol), aldeídos, ácidos voláteis, furfural, ou seja, aqueles compostos que, no caso da aguardente, compõem o “buquê” da bebida.

O perfil dos compostos carbonílicos em bebidas alcoólicas está intimamente relacionado ao controle do processo de produção do destilado.

A disposição das partes e a composição química do aparelho destilador utilizado na produção da aguardente de cana também são fatores que afetam a qualidade do produto final. Na busca de soluções para controlar a contaminação do destilador por Cu(II), destiladores de colunas de aço inox, alumínio e porcelana têm sido utilizados em estudos de aguardente de cana.

Entretanto, observou-se que a ausência de cobre metálico no destilador e/ou nas colunas conduz a um defeito organoléptico no produto, o qual apresenta aroma típico de sulfetos[16].

As primeiras evidências da influência dos compostos sulfurados nas propriedades organolépticas das bebidas foram observadas em cervejas. Recentemente, estudos têm sido conduzidos em vinhos, uísques, runs e em aguardente de cana, sendo que o composto que se acredita ser o maior responsável pelo odor indesejável presente em bebidas alcoólicas é o dimetilsulfeto (DMS)[17,18].

Pode-se afirmar, devido a estudos prévios realizados em Laboratório, que o DMS é o composto sulfurado volátil encontrado em maior concentração na aguardente[18].

Aldeídos como formaldeído, 5-hidroxi-metil-furfuraldeído, acetaldeído, propionaldeído, furfuraldeído, crotonaldeído, isobutiraldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído, embora contribuam para o aroma da bebida, são indesejáveis acima de determinadas concentrações[5] do ponto de vista toxicológico[17].

Como já reportados para vinhos e outras bebidas[8-10], os íons de manganês, alumínio, sódio, cálcio, magnésio, cobre, enxofre, estrôncio, ferro, cádmio e potássio podem ser provindos da água no processo de produção, ou devido a alguma contaminação provinda dos materiais utilizados durante a produção da aguardente. Estes íons podem ser potenciais discriminantes químicos da origem geográfica da bebida quando consideramos a relação destes com a água utilizada no processo de produção da aguardente.

Os íons de cádmio e chumbo merecem especial atenção devido a sua toxicidade e bioacumulação. Assim sendo, o conhecimento de suas concentrações e a relação com o processo produtivo são muito importantes[19].

O íon de cobre é importante devido ao conhecimento de sua participação na formação do carbamato de etila (Esquema 1)[20,21].

$$2Cu(II) + 4CN^- \rightarrow 2Cu(CN)_2 \quad (1)$$

$$2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + C_2N_2 \quad (2)$$

$$C_2N_2 + 2OH^- \rightarrow NCO^- + CN^- + H_2O \quad (3)$$

$$NCO^- + EtOH \rightarrow EtOCONH_2 \quad (4)$$

Esquema 1 – Reações entre cobre, cianeto e outros compostos originando carbamato de etila[20].

Existem várias vias possíveis para a formação de carbamato de etila nas bebidas destiladas, geralmente envolvendo a reação entre o etanol e precursores nitrogenados, tais como uréia, fosfato de carbamila e cianeto. Este último, juntamente com íons de cobre, são considerados os principais precursores de carbamato de etila durante e após o processo de destilação[21] (Esquema 1).

Quando o cobre é empregado na parte ascendente do fluxo, como ocorre nos alambiques, pode ocorrer uma complexação por íons cianeto, com a formação de compostos tais como: CuCN e $Cu(CN)_2$, conduzindo a formação de carbamato de etila[20].

Dentre os álcoois presentes na aguardente (etanol, isobutanol, butanol, butanol-2, isoamílico, propanol, entre outros) o metanol é particularmente indesejável mesmo em baixas concentrações. A origem deste álcool está associada à degradação da pectina, um polímero formado por associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico. Durante a fermentação do mosto, as moléculas de metanol podem ser liberadas através de reação de hidrólise (ácida e/ou enzimática)[6]. A concentração de metanol é aumentada quando se adiciona sucos de frutas ricas em pectina (laranja, limão, maçã, abacaxi) ao processo de fermentação[6].

Ácidos carboxílicos também são encontrados nas aguardentes[22]. O ácido acético é um co-produto natural da fermentação alcoólica utilizando-se *Saccharomyces cerevisiae*. Mesmo quando a fermentação é totalmente controlada ocorre a formação deste ácido. Outros ácidos encontrados no mosto são: pirúvico, cítrico, succínico, oxaloacético, cáprico, caprílico, butírico, capróico, formados devido a fermentação secundária. Durante a fermentação,

esses ácidos possuem efeito tóxico, sendo um dos motivos da perda da viabilidade das células de levedura[6].

O acetato de etila, principal éster encontrado na cachaça, é obtido pela reação entre etanol e ácido acético, provenientes do processo de fermentação. Este éster, quando presente em baixos valores de concentração, é responsável pela incorporação de um aroma agradável de frutas na cachaça. Por outro lado, em grandes quantidades, confere à cachaça um sabor enjoativo e indesejado[6].

1.4. Destilação em alambique de cobre

Por definição destilação simples é a que se obtém aquecendo uma mistura hidroalcóolica, transformando a parte mais volátil em vapor, separando-a por condensação (resfriamento), sem retornar o condensado à mistura original, por mínimo que seja seu volume[13].

O destilado chama-se flegma e sua porcentagem de álcool é variável. Quando é oriundo de vinho de cana com graduação alcoólica entre 38 e 54% de álcool em volume, recebe a denominação específica de aguardente de cana.

Para a destilação do vinho utilizam-se como destiladores equipamentos conhecidos como alambiques (com um, dois ou três corpos) ou colunas.

1.4.1. Alambique de um corpo

No alambique de cobre é esperado encontrarmos compostos mais voláteis e íons de cobre em concentrações mais elevadas do que nas colunas.

A Figura 1 apresenta um alambique de um corpo e as partes que compõem esse sistema de destilação.

No início o destilado apresenta elevada graduação alcoólica (55 – 60% v/v). Porém, à medida que o vinho esgota-se em álcool, o destilado torna-se mais pobre. A primeira fração do destilado, rica em compostos mais voláteis que o etanol, é conhecida como “cabeça” (5 – 10% do volume teórico total do destilado obtido na destilação inicial). A fração cabeça é rica em aldeídos (como o acetaldeído), metanol, acetato de etila e outros compostos mais voláteis que o etanol[13].

A seguir, separa-se a fração rica em etanol, contendo menor proporção dos compostos mais leves (ésteres e aldeídos), além de álcoois superiores, ácidos voláteis e demais produtos secundários da fermentação ou de reações ocorridas dentro do próprio alambique. Esta é a fração “coração” ou destilado de “coração”, e representa 80% do volume total do destilado. Por apresentar menor concentração de substâncias indesejáveis, constitui-se na principal fração do destilado: a aguardente. Na prática, costuma-se controlar a graduação do flegma em torno de 45 – 50% (v/v) na caixa de recepção, quando então efetua-se o “corte” (separação das frações cabeça, coração e cauda)[23].

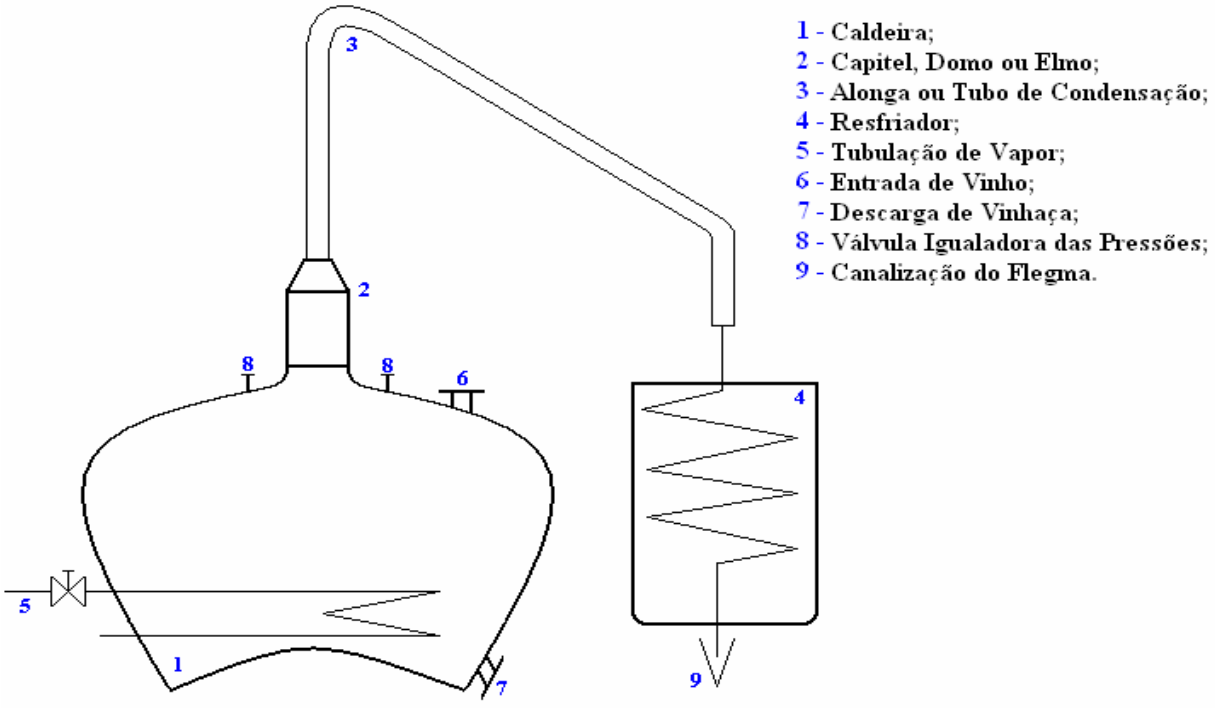


Figura 1 – Alambique de um corpo utilizado na destilação “simples”.

Por último são retirados os produtos mais pesados, menos voláteis que o etanol, composto por furfuraldeído, ácido acético e álcoois superiores. Recolhe-se esta fração após o corte da fração coração, sendo correspondente a 10% do volume total do destilado. Esta fração é denominada de água-fraca, fração de cauda ou destilado de cauda. O corte para a coleta da água-fraca é realizado quando a graduação alcoólica atinge 38% (v/v), até aproximadamente 10% (v/v)[13,15].

A fração residual que sobrou dentro da caldeira do alambique corresponde à vinhaça, que deverá ser recolhida em tanque próprio e, posteriormente, aplicada na lavoura, permitindo a reposição de diversos nutrientes e água ao solo[15].

1.4.2. Alambique de dois corpos

Uma variação do alambique simples clássico é aquela em que se adapta, após a alonga, um aquecedor de vinho. Esta medida propicia uma economia de vapor, água e tempo de destilação, em virtude de que o vinho colocado no aquecedor de vinho troca calor com os vapores alcoólicos provenientes da caldeira de destilação, entrando para a caldeira previamente aquecida na destilação seguinte. Este é conhecido como alambique de dois corpos e apresenta como vantagem a redução do tempo de destilação a partir da segunda operação de destilação, pois o vinho já está pré-aquecido. Deve-se tomar cuidado para que não ocorram perdas de álcool por evaporação no pré-aquecimento do vinho. Para tanto, a temperatura do segundo corpo deve ser da ordem de 40-50ºC, e a caldeira fechada[13,15].

1.4.3. Alambique de três corpos

Este sistema de destilação (Figura 2) constitui uma evolução dos aparelhos simples. É muito pouco utilizado nas destilarias de cachaça. Neste aparelho, elimina-se totalmente a necessidade de destilar a água fraca, uma vez que esta é incorporada ao processo. Este procedimento propicia uma economia de vapor, de água, tempo de operação e de mão-de-obra.

Há também significativo aumento no rendimento da destilação, em virtude do melhor esgotamento do vinho. Os ciclos de destilação são mais curtos em função do pré-aquecimento do vinho. Não há perda de álcool nem de água fraca[13,15].

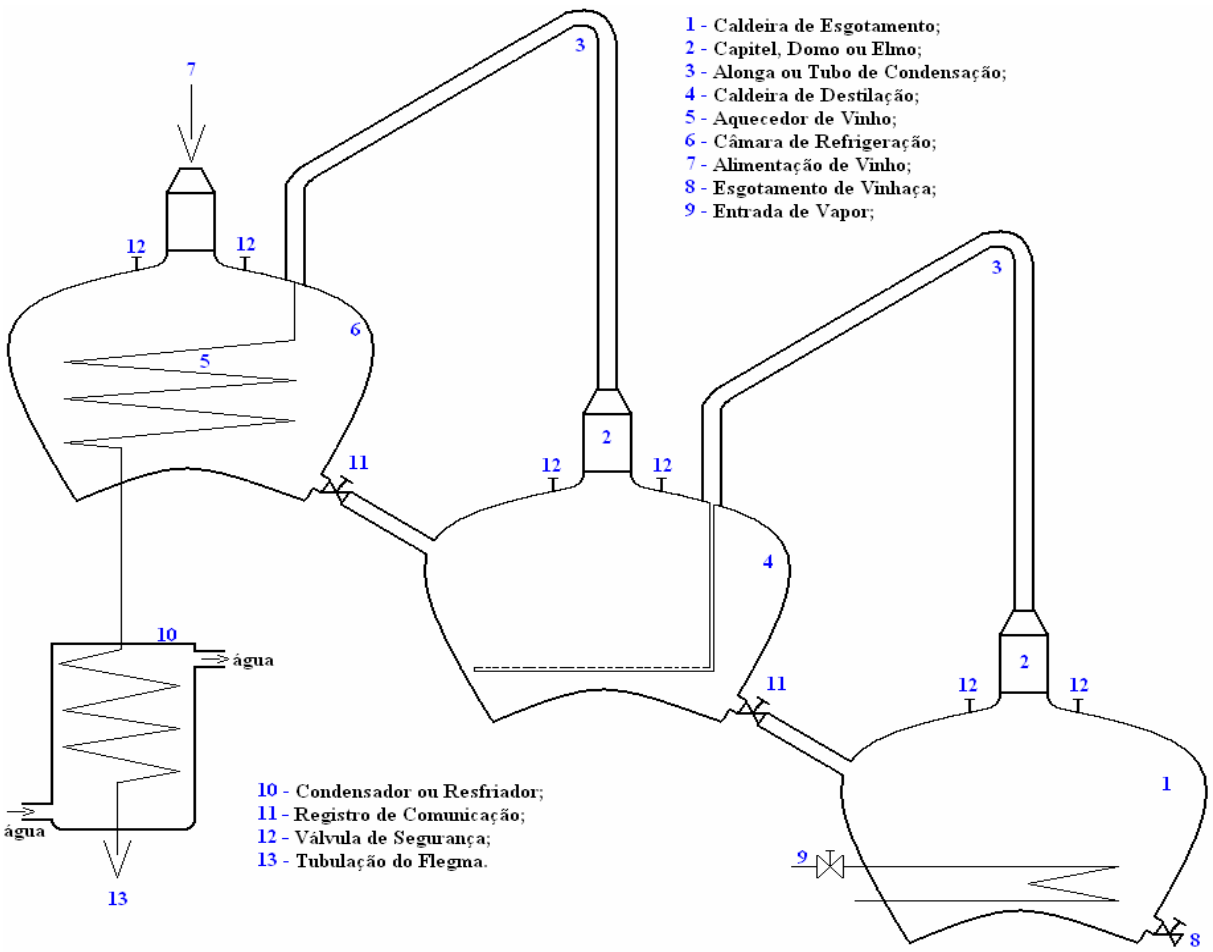


Figura 2 – Esquema do alambique de três corpos utilizado em destilarias.

1.5. Destilação em coluna

As colunas são classificadas de acordo com a riqueza alcoólica do destilado, podendo ser de baixo ou de alto grau. As colunas de baixo grau são utilizadas para a produção de cachaça, também chamadas de colunas de esgotamento, e produzem flegmas de teor alcoólico variando de 35 a 65 % v/v. As colunas de alto grau produzem flegmas com teores alcoólicos variando de 90 a 96 % v/v, mais adequadas para indústrias, principalmente de álcool[13].

Quando a destilação do vinho é realizada em colunas, controlando-se os parâmetros necessários para assegurar uma boa destilação (temperatura da

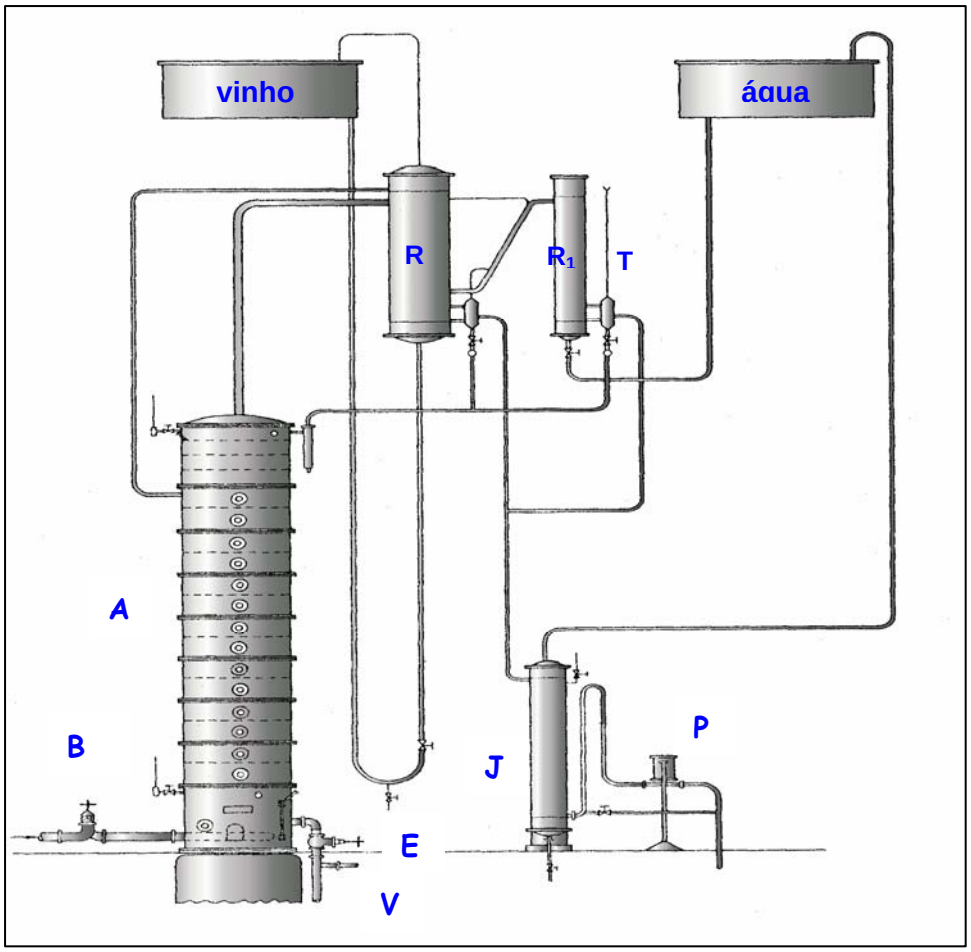
base da coluna, temperatura do topo da coluna, entrada de vapor, fluxo de vinho, retirada da vinhaça, entre outros), espera-se encontrar concentrações maiores de compostos menos voláteis como álcoois superiores, e concentrações menores de compostos mais voláteis, como aldeídos, em relação à destilação em alambiques[23,39].

As diversas partes que constituem uma coluna de destilação permitem o controle total do processo, assim como seu rendimento[23]. Dentre estas podem-se destacar: caixa de vinho, aquecedores de colunas, regulador de vapor, aquecedor de vinho, condensador, resfriadeira, provetas, dentre outros.

As caldeiras superpostas que constituem uma coluna recebem denominação especial de pratos ou bandejas, sendo que cada prato constitui uma unidade de destilação. Cada prato pode ser comparado a um alambique simples[15].

As colunas, em sua totalidade, são constituídas de aço inox com todas as partes de condensação e resfriamento do flegma constituídas em cobre[23].

A Figura 3 apresenta um esquema de uma coluna de destilação com os respectivos nomes de cada parte que a constituem.



A - Coluna de destilação
R1 - Condensador Auxiliar
T – Trombeta
V – Vinhaça
B - Registro de vapor
R - Aquecedor de vinho
J - Resfriadeira
P - Proveta
E - Prova de Esgotamento

Figura 3 – Coluna de Destilação[13].

1.6. Análise Multivariada

A utilização da análise multivariada com o intuito de buscar correlações entre resultados obtidos por análises químicas e fatores externos (clima, variedade geográfica, processos de produção) vem sendo muito empregada[8-12,24,25,26,27,28]. Dentre as diversas técnicas quimiométricas encontradas na literatura, as mais utilizadas são: Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*), Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*), Análise de Fatores (*FA – Factor Analysis*), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Square*), Análise Discriminante (*DA – Discriminant Analysis*), Análise Discriminante Linear (*LDA – Linear Discriminant Analysis*), Análise Discriminante Quadrática (*QDA – Quadratic Discriminant Analysis*), Análise Discriminante Canônica (*CDA – Canonical Discriminant Analysis*), entre outras.

Neste estudo, inicialmente realizamos uma análise exploratória do banco de dados (PCA, HCA, PLS e FA). Na segunda etapa elaboramos modelos quimiométricos (LDA, QDA e CDA) e testamos estes, primeiramente utilizando validação cruzada e depois com amostras desconhecidas do modelo (ANEXO I).

Validação cruzada é o método de particionar o banco de dados utilizado na criação do modelo em sub-grupos menores para serem testados no modelo criado. Este teste tem como objetivo verificar quão bom é a capacidade do método em predizer o grupo a que pertence uma amostra aleatória do modelo[29].

Existem vários tipos de validação cruzada, entre eles podemos citar: validação cruzada randômica, “deixar uma amostra fora do modelo” e “deixar uma quantidade específica de amostras fora do modelo”.

Neste estudo foram utilizados os seguintes métodos de validação cruzada: “deixar uma amostra fora do modelo” e “deixar um grupo definido” de amostras fora do modelo.

1.6.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*) é um tratamento matemático que identifica no hiperespaço das variáveis as direções na qual a maior parte das informações está contida. Por meio da projeção dos resultados analíticos de cada amostra no espaço formado pelas novas componentes principais, é possível demonstrar diferenças entre as várias amostras, ou grupos de amostras (gráfico de escores), determinando ao mesmo tempo quais variáveis estão envolvidas principalmente (gráfico de pesos)[29,30,31].

Na análise de componentes principais, a eliminação de uma variável é feita de acordo com o menor valor da soma dos pesos desta variável nas componentes principais consideradas (PC 1 x PC 2, PC 1 x PC 3).

1.6.2. Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

Análise hierárquica de agrupamentos é uma ferramenta de análise exploratória de dados com o objetivo de classificar diferentes objetos em

grupos, de modo que o grau de associação entre dois objetos seja máximo se estes pertencerem ao mesmo grupo, ou mínimo se eles forem de grupos diferentes. A análise de agrupamentos pode ser utilizada para explorar banco de dados e descobrir estruturas sem fornecer uma explicação. Em outras palavras, a análise de agrupamento simplesmente descobre se existe a formação de grupos no banco de dados, sem explicar a razão da existência deste grupo[29].

O gráfico de dendrograma apresentado na análise de agrupamentos utiliza no eixo X a similaridade ou a distância entre as amostras para a formação dos grupos. Existem vários tipos de cálculos distância que podem ser utilizado na análise de agrupamento, entre eles podemos citar[31]:

- Distância Euclidiana: é provavelmente o tipo de distância mais utilizada. É simplesmente a distância geomêtrica em um espaço multidimensional. É calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{distância}(x,y) = \{\Sigma_i (x_i - y_i)^2 \}^{1/2} \qquad (1)$$

- Distância Euclidiana Quadrada: seria o ajuste da distância Euclidiana de modo a colocar progressivamente maiores pesos em objetos que estão separados. É calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{distância}(x,y) = \Sigma_i (xi - yi)^2 \qquad (2)$$

- Distância de Manhattan: essa distância é simplesmente a diferença das médias transversalmente em cada dimensão. Na maioria dos casos,

essa distância apresenta resultados similares a distância Euclidiana simples. É calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{distância}(x,y) = \Sigma_i |x_i - y_i| \quad (3)$$

- Outros tipos de cálculo de distância: distância de Chebychev, distância de Pearson e distância quadrática de Pearson.

Além dos métodos de cálculos de distância, na análise de agrupamentos é necessário escolher qual o método de ligação entre as amostras/grupos. Entre os mais utilizados podemos citar[32]:

- Ligação simples (vizinho próximo): neste método a distância entre dois grupos é determinada considerando a distância entre dois objetos próximos de grupos diferentes.
- Ligação completa (vizinho mais distante): neste método, a distância entre os grupos é determinada pela maior distância entre dois objetos em grupos diferentes.
- Método de Ward: este método é diferente dos demais pois utiliza uma análise da variância para avaliar a distância entre os grupos. Resumindo, este método tenta minimizar a soma dos quadrados de quaisquer dois grupos que possam ser formados em cada passo da análise.
- Outros métodos de ligação: ligação centróide, ligação de MacQuitty e ligação média.

1.6.3. Análise Discriminante (DA)

O objetivo da Análise Discriminante é classificar diferentes tipos de amostras (pessoas, objetos, bebidas, etc.) em um, dois ou mais grupos, baseado em um conjunto de características que descrevem os grupos (idade, peso, preferências, análises químicas). Em geral, as amostras são separadas em grupos, baseado em características semelhantes das amostras que compõem cada grupo. Os grupos são conhecidos ou pré-determinados conforme desejado. A Análise Discriminante determinará qual(is) variável(is) discriminará(ão) os grupos pré-estabelecidos[30].

Em geral, a Análise de Discriminante consiste em procurar uma função que permita distinguir os pontos relativos às amostras de duas categorias diferentes[30].

1.6.3.1. Análise Discriminante Linear (LDA) e Quadrática (QDA)

Utilizando a Análise Discriminante Linear (*LDA – Linear Discriminant Analysis*) assume-se que todos os grupos possuem a mesma matriz de covariância, enquanto que a Análise de Discriminante Quadrática (*QDA – Quadratic Discriminant Analysis*) não utiliza este recurso para classificar as amostras em grupos[30]. Tanto a LDA quanto a QDA são tratamentos estatísticos que apresentam melhores resultados quando consideramos dois ou três grupos de amostras; para uma quantidade maior de grupos estas análises tornam-se ineficientes[29].

1.6.3.2. Análise Discriminante Canônica (CDA)

A análise discriminante canônica tem como objetivo principal explicar a relação entre dois conjuntos de variáveis encontrando um pequeno número de combinações lineares, para cada um dos conjuntos de variáveis, de modo a maximizar as correlação possíveis entre os grupos. A análise das variáveis canônicas (obtidas pelas combinação lineares) pode ser de grande utilidade no estudo de dependências multivariadas quando se possui grupos definidos de amostras para determinar a função canônica que maximiza a separação entre estes grupos[31].

Quando é realizada a análise discriminante com múltiplos grupos (mais de dois grupos), deve-se determinar algumas combinações ótimas de variáveis de modo que a primeira função conterá a maior discriminância entre os grupos, a segunda função conterá a segunda maior, e assim sucessivamente[8,30]. Além disso, as funções serão independentes ou ortogonais, ou seja, sua contribuição para discriminar os grupos não será igual a nenhuma outra função.

O software computacional irá realizar a análise de correlação canônica que irá determinar funções sucessivas e origens canônicas (canonical roots*).

*o termo *root* está relacionado a cada autovalor que será associado com sua respectiva função canônica[26].

1.6.4. Análise de Fatores (FA)

Análise de fatores é um procedimento estatístico utilizado para descobrir relações entre variáveis em um conjunto de muitas variáveis. Esta análise permite que as diversas intercorrelações entre as variáveis sejam agrupadas em algumas dimensões, chamada fatores. Portanto, a análise de fatores reduz uma grande quantidade de variáveis em um conjunto menor e mais significativo de variáveis[30].

A diferença entre as análises de PCA e FA é que a análise de PCA é dito um modelo fechado que não podemos escolher a rotação dos fatores da análise, enquanto a análise de FA é dito um modelo “aberto” onde podemos escolher o modelo de rotação desejado[26,31,32].

Rotações são utilizadas na tentativa de colocar os fatores em alguma posição em relação as variáveis que possa facilitar sua interpretação[26].

Existem dois modelos de rotação: os diretos e os indiretos. Os diretos são aqueles que são ortonogais entre si, enquanto os indiretos não são ortogonais entre si. Existem alguns modelos de rotação direta mais utilizados, sendo eles: varimax, quartmax e equimax. Varimax maximiza a variação entre os pesos, sendo portanto o modelo de rotação mais utilizado[29].

1.6.5. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Análise por PLS é um método que permite diferenciar um grupo de amostras de outro, e ainda nos permite tratar os grupos separadamente. Esta

técnica de modelagem estabelece a relação entre grupos de preditores e variáveis resposta[26].

O método dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Squares*) é particularmente utilizado quando as variáveis são altamente colineares ou quando possuímos mais variáveis do que amostras e a regressão normal falhou ou produziu coeficientes com alto desvio padrão.

A PLS reduz o número de variáveis para um grupo de variáveis não correlacionadas e executa a regressão (mínimos quadrados) neste grupo de variáveis, ajustando múltiplas variáveis em um modelo único. Devido a PLS criar um modelo multivariado, o resultado pode diferir significativamente daquele calculado para cada resposta individualmente[32].

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de agrupar as aguardentes por semelhanças químicas, correlacionando este agrupamento com o processo de destilação utilizado e com sua origem geográfica. Teriamos assim a possibilidade de atribuir a origem geográfica da cachaça produzida (tipificação) com base na sua composição química e diferenciar os tipos de destilados em função do destilador (alambique, coluna ou alambique misto) utilizado na produção das aguardentes de cana e criar um modelo para predição do tipo de destilador utilizado no processo de fabricação da aguardente. Para a realização dos propósitos deste trabalho, utilizamos tratamento quimiométrico (análises de PCA, HCA, LDA, QDA, CDA, FA e PLS) nos resultados analíticos.

As classes de compostos analisados neste estudo foram: ***aldeídos*** *(formaldeído, 5-hidroxi-metil-furfuraldeído, acetaldeído, propionaldeído, furfuraldeído, crotonaldeído, isobutiraldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído)*, ***cetonas*** *(2,3-butanodiona monoxima, ciclopentanona, acetofenona)*, ***íons*** *(manganês, alumínio, sódio, cálcio, magnésio, cobre, estrôncio, ferro, cádmio e potássio)*, ***álcoois*** *(metanol, etanol (% v/v), propanol, isobutanol, butanol-2, butanol e isoamílico),* ***carbamato de etila****,* ***ácido acético****,* ***acetato de etila*** *e* ***dimetilsulfeto.***

As 107 amostras primeiramente analisadas foram coletadas no Estado de São Paulo, diretamente no momento de sua produção, englobando a maior área possível dentro do Estado, as quais fazem parte do Projeto de Políticas Públicas FAPESP Processo Nº 2001/12934-0.

Posteriormente foram analisadas outras 49 amostras, além das 107 já analisadas, para fins de teste dos modelos estatísticos criados. Estas amostras foram solicitadas diretamente aos produtores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi elaborado um questionário, respondido pelos produtores, constando às informações necessárias para que fosse realizada uma classificação conforme o processo de destilação, queima ou não da cana utilizada, utilização ou não de agrotóxicos, entre outras questões. Esse questionário foi útil em nossos esforços para a distinção entre aguardente de coluna e de alambique e na tipificação da aguardente produzida no Estado de São Paulo.

Foram analisados 35 itens em 107 amostras coletadas diretamente no processo de produção, armazenadas em local refrigerado e identificadas de acordo com sua localização. Outras 49 amostras foram solicitadas diretamente aos produtores e analisadas posteriormente para confecção do grupo teste.

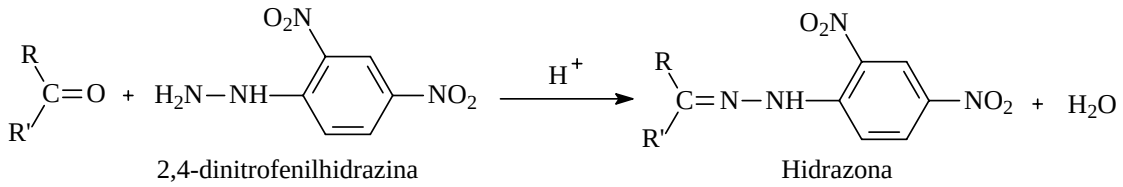
Os padrões de aldeídos, cetonas, ácido acético, íons metálicos, álcoois, acetato de etila, e dimetilsulfeto utilizados foram de grau analítico (*SIGMA, ALDRICH, MERCK*). Os solventes utilizados como metanol, acetonitrila e diclorometano são de grau cromatográfico – HPLC (*MALLINCKRODT*). A água utilizada foi previamente destilada e, a seguir, deionizada por um sistema Milli-Q (*MILLIPORE*). Os padrões das respectivas 2,4-dinitrofenilhidrazonas dos aldeídos e das cetonas foram preparados conforme descrito na literatura[33].

3.1. Análise de Aldeídos e Cetonas

A análise de aldeídos e cetonas em cachaça foi realizada por meio da derivação (Esquema 2) destes compostos carbonílicos presentes na amostra

alcoólica, com conseqüente determinação quantitativa em cromatógrafo a líquido com detector de UV-Vis, em comprimento de onde de 365nm[34,35].

A derivação de 1,0 mL de amostra foi realizada utilizando-se excesso de solução 0,4% de 2,4-dinitrofenilhidrazina, juntamente com 1,0 mL de acetonitrila e 5,0 μL de ácido fosfórico, repousando durante 2 horas para ocorrer a total derivação dos compostos carbonílicos[34,35].



R' = H (aldeídos)

Esquema 2 – Reação de derivação para análise de aldeídos e cetonas[33].

A análise quantitativa foi efetuada por adição de padrão em HPLC (*Shimadzu*), modelo 10AD, equipado com injetor (*Shimadzu*) com loop de 20 μL, e, detector de UV-Vis SPD-M6A, utilizando detecção em λ = 365 nm; a coluna cromatográfica utilizada na separação dos aldeídos e cetonas foi a Shim-park C_{18} (25 cm x 4,6 mm I.D.; 5 μm), sendo metanol-acetonintrila (80:20) e água a fase móvel utilizada[34,35].

O gradiente utilizado foi: 0 - 9,0min. (40% fase A : 60% fase B), 9,0 – 15min. (30:70), 15 – 20min. (30:70), 20 – 30min. (10:90) e 30 – 45min. (40:60), com término da análise em 45 minutos.

A Figura 4 apresenta um cromatrograma típico dos padrões analisados. Cada número corresponde a um composto analisado, sendo eles: 1 –

formaldeído, 2 – 5-hidroximetilfurfuraldeído, 3 – acetaldeído, 4 – propionaldeído, 5 – 2,3-butanodiona monoxime, 6 – furfuraldeído, 7 – crotonaldeído, 8 – isobutiraldeído + butiraldeído, 9 – ciclopentanona, 10 – benzaldeído, 11 – isovaleraldeído, 12 – valeraldeído e 13 – acetofenona.

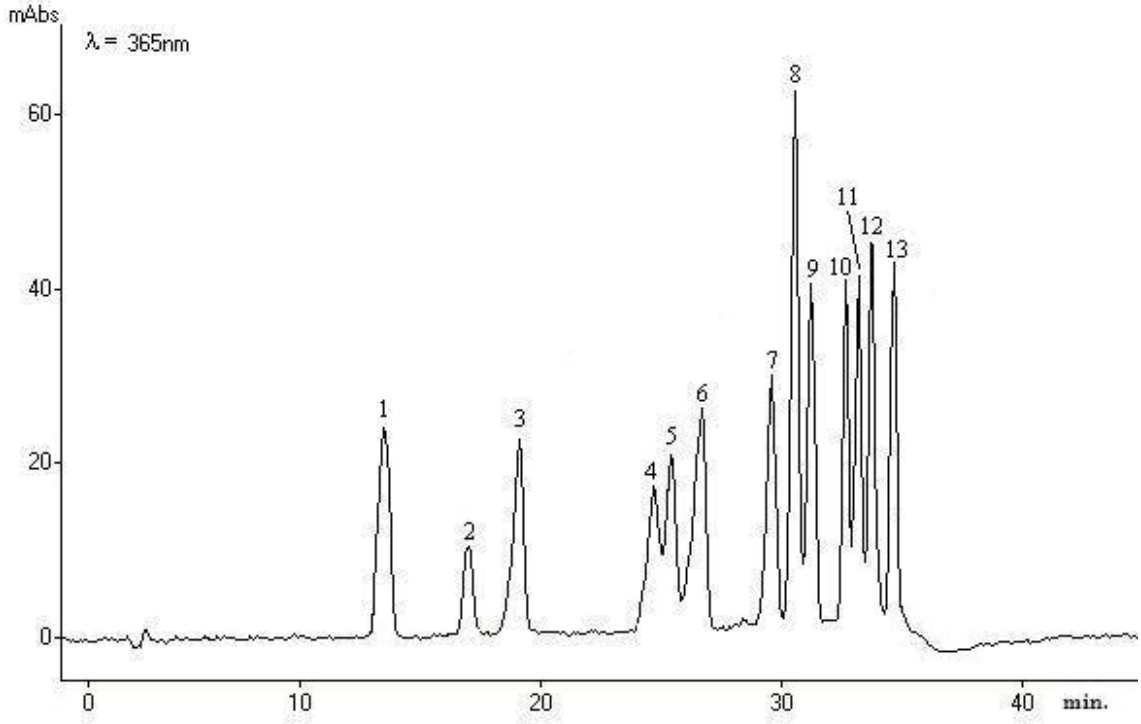


Figura 4 – Cromatograma típico dos padrões de aldeídos e cetonas analisados com número em cada padrão.

Na Figura 5 observamos um cromatograma típico de uma amostra de aguardente. Os números apresentados em cada pico cromatográfico correspondem aos compostos supracitados.

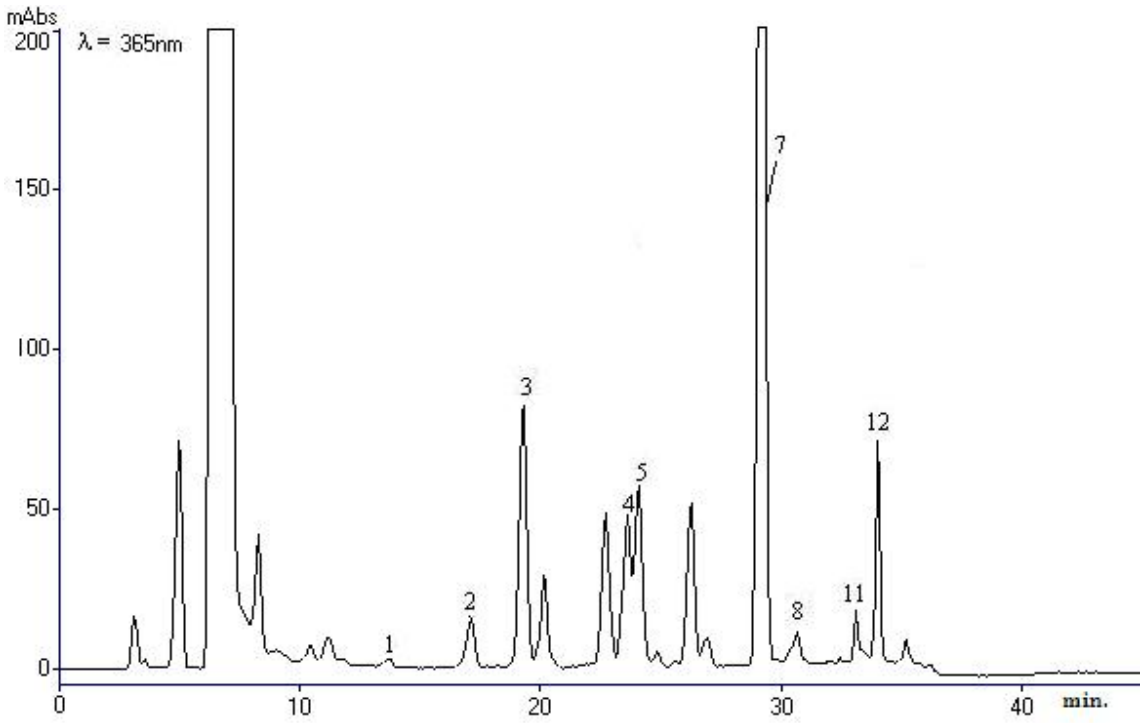


Figura 5 – Cromatograma típico de uma amostra de aguardente analisada, com número em cada composto correspondente.

3.2. Análise Isotópica

As análises de ^{13}C foram realizadas em colaboração com o Prof Dr Giuseppe Versini no *Istituto Agrário* – Itália (l'Istituto Agrario di San Michele all'Adige).

3.3. Análise de Íons Metálicos

Os padrões utilizados nas curvas analíticas dos íons foram preparados a partir de diluições sucessivas das soluções estoque padrão (1000 $mg.L^{-1}$ - *MERCK*) dos íons. As soluções padrão e diluições das amostras foram

preparadas utilizando ácido nítrico 5% (1,2 mols.L^{-1}) e água ultra-pura (*MilliQ, Millipore, Bedford, MA, USA*)[36].

As curvas analíticas dos íons metálicos foram obtidas com cinco pontos nas faixas de concentração apresentadas na Tabela 2. A faixa de concentração utilizada na curva de calibração foi obtida de acordo com um teste prévio para se avaliar a concentração dos íons nas amostras e nos resultados reportados na literatura[37].

Os comprimentos de onda de emissão escolhidos foram aqueles que apresentavam melhor sensibilidade para cada íon e não sofriam interferências influência de outros elementos presentes.

As amostras foram submetidas à digestão em meio ácido, para posterior determinação das concentrações dos íons metálicos. Para a abertura das amostras utilizou-se 50 mL das amostras, acrescidas de 10,0 mL de ácido nítrico concentrado (*J. T. Baker*)[37].

Depois de preparada a solução amostra/ácido, esta foi submetida a aquecimento controlado até um volume aproximado de 5,0 mL, sendo transferida quantitativamente para balão volumétrico de 25,0 mL com solução de ácido nítrico 5%[37].

As condições analíticas empregadas nas determinações dos íons metálicos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 – Condições analíticas utilizadas na análise dos íons metálicos e coeficiente de correlação das curvas de calibração.

Elemento	λ (nm)	Coeficiente de Correlação	Faixa de concentração da curva analítica dos íons metálicos analisados ($\mu g\ L^{-1}$)
Cádmio	214,438	0,9999	5,0 – 500
Cálcio	317,933	0,9997	50,0 – 12.500
Cobre	324,754	1,0000	50,0 – 12.500
Estrôncio	421,552	1,0000	5,0 – 500
Ferro	238,204	1,0000	5,0 – 500
Magnésio	279,079	1,0000	50,0 – 12.500
Manganês	257,610	1,0000	5,0 – 500
Sódio	330,237	0,9994	50,0 – 12.500
Alumínio	308,215	0,9998	5,0 – 500
Potássio	766,491	0,9998	50,0 – 12.500

λ = comprimento de onda de emissão atômica dos íons analisados

As análises foram realizadas utilizando: Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers - Optima 3000 Dual View - Perkin Elmer*) e Espectrometria de Absorção Atômica (Varian Inc.). A Tabela 3 apresenta as condições de trabalho utilizadas. Estas condições são controladas pelo software *ICP WinLab* (*Perkin Elmer*) que acompanha o aparelho, e otimizadas para obter o máximo de sensibilidade na análise.

Tabela 3 – Parâmetros instrumentais utilizados no ICP OES para análise dos íons.

Fluxo de argônio no nebulizador	0,8 L min^{-1}
Potência de operação	1,3 x 10^2 W
Fluxo do argônio de resfriamento	0,5 L min^{-1}
Fluxo do argônio do Plasma	15 L min^{-1}
Tipo de Nebulizador	Pneumático concêntrico
Fluxo da amostra	1,0 mL min^{-1}

3.4. Análise de Dimetilsulfeto

A análise de dimetilsulfeto foi realizada em concentrador do tipo "*purge and trap*" (*OI ANALYTICAL*, modelo 4560) acoplado a um cromatógrafo gasoso (*SHIMADZU*, modelo GC17A) equipado com detector seletivo de massas (*SHIMADZU*, modelo GC-MS QP5050A) utilizando impacto de elétrons (70 eV) como fonte de ionização[18].

Alíquota de 3,0 mL de cada amostra foi injetada no *purge and trap* e purificada durante 5 minutos com um fluxo de 45 mL.min.$^{-1}$, sendo que a temperatura do *"trap"* foi mantida a 20ºC. Após isto, a temperatura do *"trap"* foi aquecida rapidamente para 180ºC e mantida por 2 minutos para total desorção dos compostos voláteis, que foram automaticamente injetados no GC-MS. O *"trap"* foi aquecido por 10 minutos a 200ºC imediatamente antes de cada análise para remover possíveis resíduos de análises prévias[18].

A separação foi realizada em uma coluna capilar de polietilenoglicol esterificada (HP-FFAP - 50 m x 0,2 mm x 0,3 μm)[18]. A rampa de aquecimento

começou com uma temperatura de 60ºC por 5 minutos, com um aquecimento até 200ºC a uma taxa de 10ºC.min.$^{-1}$.

As soluções padrão de DMS foram obtidas por diluições da solução estoque (1000 mg.L^{-1} em solução 60:40 de água-etanol). A quantificação do DMS foi realizada por adição de padrão. Quando necessário foi realizada a diluição das amostras.

A Figura 6 apresenta o espectro de massas para o dimetilsufteto. Observamos que o íon com razão massa/carga de maior intensidade relativa é o de íon de m/z = 47 [CH_3S^+], mas devido às interferências sofridas por este íon, o fragmento utilizado para as análises foi o de razão massa/carga (*m/z*) 62. Este fragmento apresenta alta seletividade e sensibilidade na análise[18].

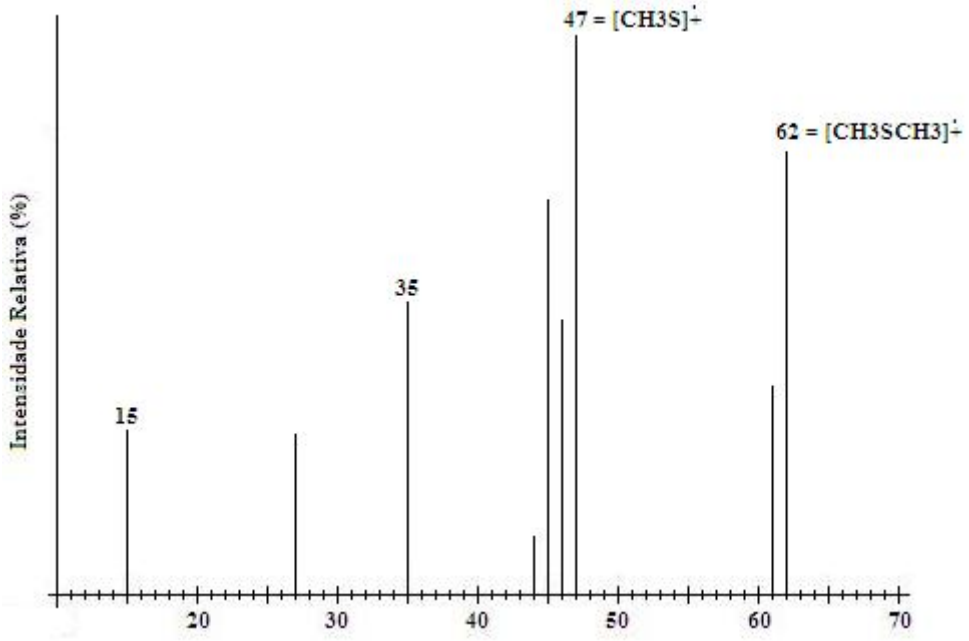


Figura 6 – Espectro de massas do dimetilsufeto apresentando os dois fragmentos de maior intensidade relativa[18].

Na Figura 7 apresentamos um cromatograma do padrão de DMS, e na Figura 8 um cromatograma de uma amostra de aguardente.

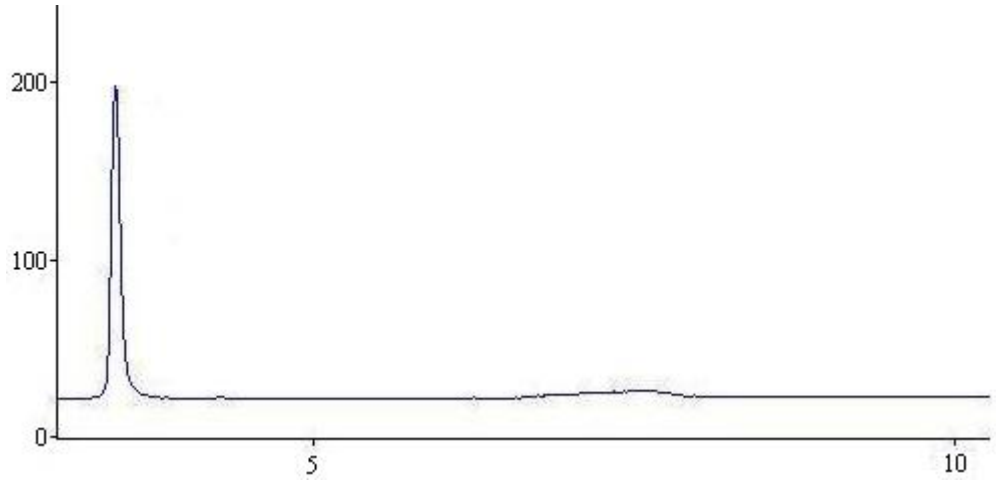


Figura 7 – Cromatograma do padrão de dimetilsulfeto.

Analisando estas duas figuras podemos perceber que não existem interferentes nem sobreposições de picos (coeluições) devido à limpeza e a pré-concentração realizada no *purge and trap*.

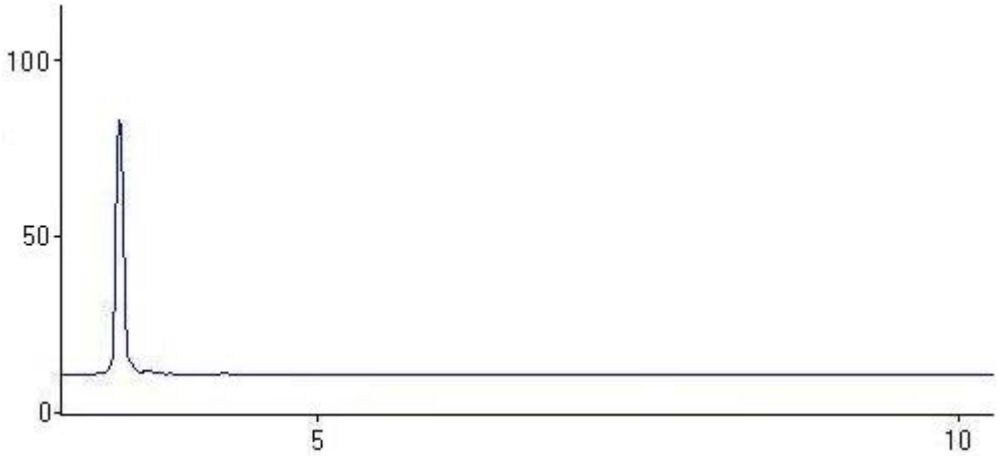


Figura 8 – Cromatograma de uma amostra de aguardente para análise de DMS.

O método para análise de DMS possui um limite de detecção de $8,0x10^{-9}$ $mol.L^{-1}$[18]. As análises quantitativas foram realizadas em triplicata para cada amostra, sendo que a adição de padrão foi o método escolhido para a análise quantitativa, devido as menores influências do efeito matriz presenciado nas amostras de aguardente.

3.5. Análise de Álcoois, Ácido Acético e Acetato de Etila

Utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso HP-5890A equipado com uma coluna HP-FFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 μm, polietilenoglicol modificado) e detector de ionização por chama (FID)[40]. Foi realizada injeção direta das amostras no modo *"split"* com razão 1:20, sendo injetado 1,00 μL de amostra. O fluxo do gás de arraste (hidrogênio) na coluna foi de 1,0 $mL.min^{-1}$. Os fluxos dos gases para alimentação do detector foram: 30 $mL.min^{-1}$ para hidrogênio e 300 $mL.min^{-1}$ para ar sintético[40].

A programação de temperatura utilizada foi de: injetor = 220ºC, detector = 220ºC, rampa de aquecimento com início em 40ºC por 2 minutos e aquecimento de 10ºC.min.$^{-1}$ até 200ºC, com um tempo total de análise de 20 minutos.

A Figura 9 apresenta o cromatograma dos padrões de álcoois, incluindo ácido acético e acetato de etila que são analisados juntamente com os álcoois. Cada número representa um composto correspondente, listado na legenda da figura.

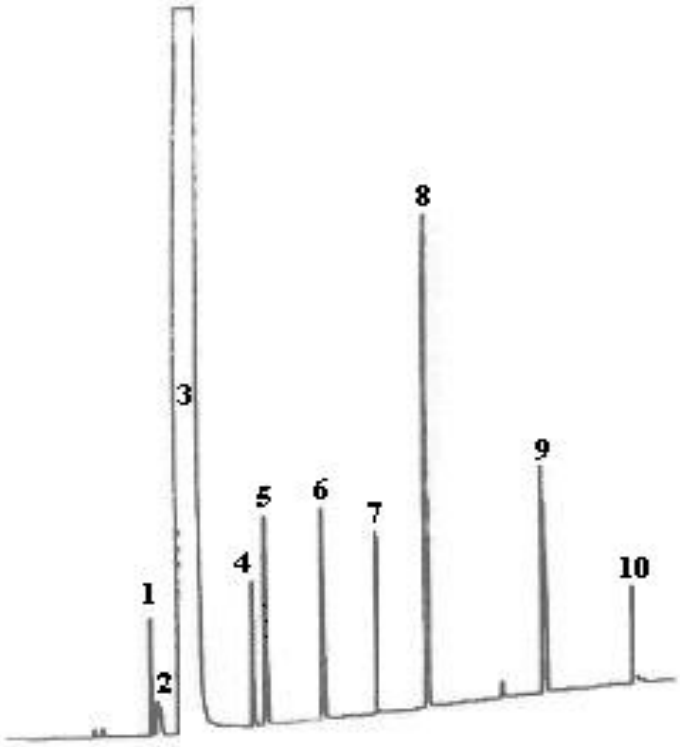


Figura 9 – Cromatograma obtido de um GC-FID para análise de álcoois, ácido acético e acetato de etila. 1 – acetato de etila; 2 – metanol; 3 – etanol; 4 – butanol-2; 5 – propanol; 6 – isobutanol; 7 – butanol-1; 8 – álcool isoamílico; 9 – hexanol (padrão interno) e 10 – ácido acético.

Nesta análise foi utilizado o hexanol como padrão interno para corrigir possíveis variações entre as injeções de cada amostra. O etanol está presente em todas as análises, mas não foi quantificado utilizando-se este método. As amostras foram injetadas em triplicata e a média dos resultados analíticos foi utilizada na composição do banco de dados.

O cromatograma apresentado na Figura 10 é de uma amostra de aguardente. Quase todas as amostras foram diluídas para que fosse possível a análise do álcool isoamílico, presente em alta concentração nas amostras de aguardente.

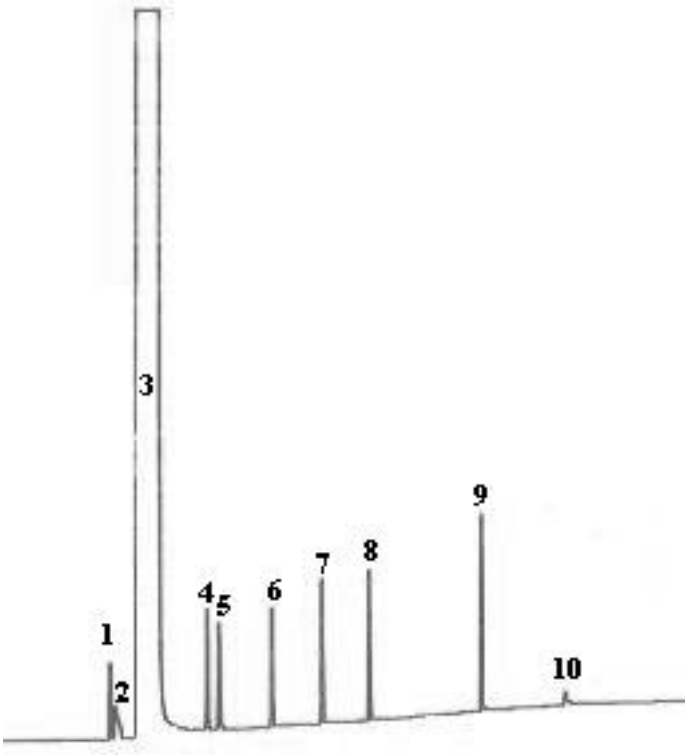


Figura 10 – Cromatograma obtido no GC-FID para análise de álcoois, ácido acético e acetato de etila. 1 – acetato de etila; 2 – metanol; 3 – etanol; 4 – butanol-2; 5 – propanol; 6 – isobutanol; 7 – butanol-1; 8 – álcool isoamílico; 9 – hexanol (padrão interno) e 10 – ácido acético.

3.6. Análise de Carbamato de Etila

Na análise de carbamato de etila ($H_3CCH_2CONH_2$) foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu GC 17-A, equipado com detector de massas Shimadzu QP-5050A operando no modo de impacto eletrônico com 70eV. A coluna cromatográfica capilar de fase polar (polietilenoglicol esterificada) utilizada foi uma HP-FFAP (50 m x 0,20 mm x 0,33 μm)[20].

Empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: 90 °C (2 min), elevada a uma taxa de 10 °C/min até 150 °C (0 min), e depois elevada a uma taxa de 40 °C/min até 230 °C (10 min).

A Figura 11 apresenta o fragmentograma do carbamato de etila destacando os íons de razão massa/carga de maior intensidade relativa.

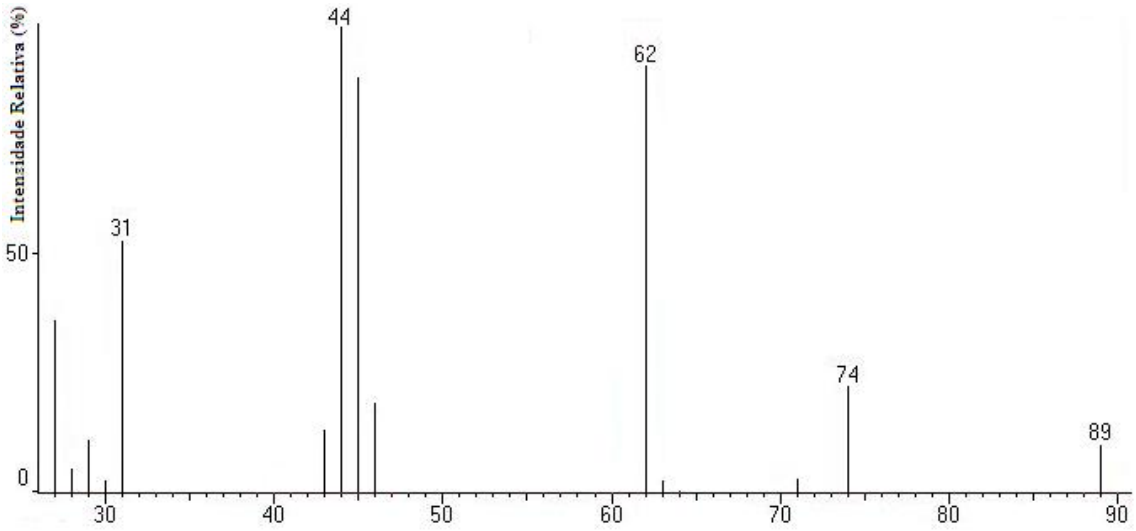


Figura 11 – Espectro de massas do carbamato de etila apresentando os íons (m/z) com maior intensidade relativa.

A análise de carbamato de etila foi realizada com o monitoramento de íon seletivo de razão m/z 62, por ser o mais empregado na determinação deste composto[20].

A Figura 12 apresenta um cromatograma típico de um padrão de carbamato de etila e de carbamato de propila (A) e um cromatograma de uma amostra de aguardente (B).

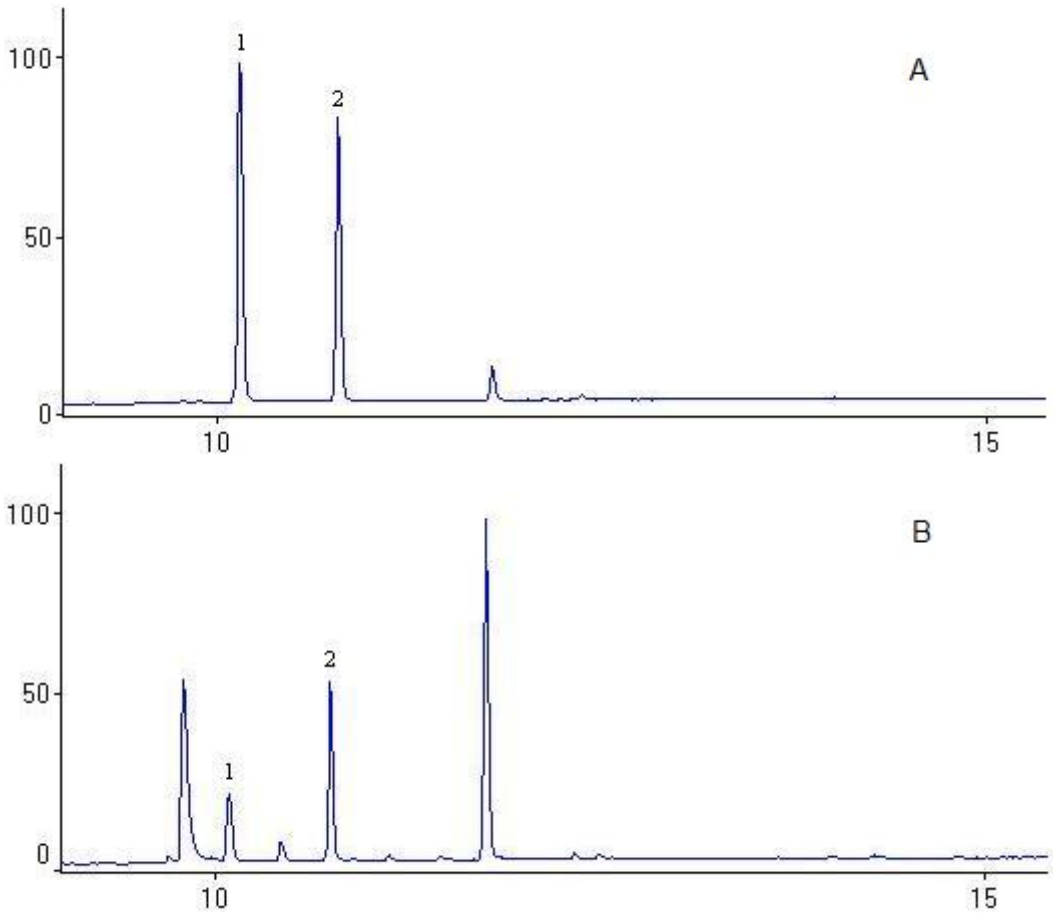


Figura 12 – Cromatograma dos padrões de carbamato de etila e propila (A) e de uma amostra de aguardente (B), sendo 1 = carbamato de etila e 2 = carbamato de propila.

Esta análise foi realizada com a adição de carbamato de propila como padrão interno, sendo que a análise quantitativa foi realizada com adição de padrão. As injeções foram feitas em triplicata, e a média dos resultados foi utilizada na elaboração do banco de resultados analíticos.

3.7. Análise Multivariada

As 107 amostras coletadas foram consideradas como o grupo de treinamento, ou seja, essas amostras irão compor o modelo quimiométrico.

O grupo de avaliação foi composto por amostras pertencentes ao modelo (grupo de treinamento). Foram escolhidas aleatoriamente algumas amostras (30% do total) das 107 amostras coletadas e estas foram testadas no modelo como avaliação. Esta escolha foi repetida várias vezes de modo a testar um número significativo de amostras.

Para a composição do grupo teste foram coletadas novas amostras (49 no total, sendo 18 destiladas em alambiques típicos, 15 destiladas em coluna típica e 16 destiladas em alambiques mistos) que não participaram na criação do modelo quimiométrico, ou seja, são amostras totalmente estranhas ao grupo que originou(aram) o modelo, e que irão comprovar se este é realmente eficaz na classificação de amostras totalmente desconhecidas.

Foi realizada a validação cruzada nas análises em que se buscava a criação de um modelo, sendo estas: LDA, QDA e CDA.

O banco de dados de resultados analíticos foram analisados utilizando os seguintes tratamentos quimiométricos:

- Principal Components Analysis – PCA;
- Hierarchical Cluster Analysis – HCA;
- Linear Discriminant Analysis – LDA;
- Quadratic Discriminant Analysis – QDA;
- Canonical Discriminant Analysis – CDA;

- Factor Analysis – FA;
- Partial Least Square – PLS;

Os Softwares Minitab R14 (*Minitab Inc.*) e JMP 5 (*SAS Institute Inc.*) foram utilizados na aplicação da análise multivariada ao banco de dados de resultados analíticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No Anexo II estão listados os códigos das amostras e os tipos do material do destilador utilizados no processo de produção da aguardente. Esta informação foi obtida a partir do questionário respondido por cada produtor. Os números de 1 – 107 serão utilizados como código das amostras, com o intuito de facilitar o tratamento quimiométrico para as amostras modelo; para o grupo das amostras teste será utilizada a numeração de 1 – 49, acompanhada da palavra “teste”, quando necessário.

Nos Anexos III, IV, V e VI são apresentados os resultados analíticos de todos os compostos analisados nas 107 amostras coletadas.

No Anexo VII estão listados os tipos de destiladores utilizados na produção das aguardentes que compõem o grupo teste.

Nos Anexos VIII, IX, X e XI são apresentados os resultados analíticos de todos compostos analisados nas 49 amostras do grupo teste.

A Tabela 4 apresenta a média, a mediana, o maior e o menor valor para todos os compostos analisados nas 156 amostras.

Tabela 4 – Concentrações média, mediana, menor valor e maior valor de concentração de cada composto analisado.

Compostos	Concentração (mg.100mL-1 álcool anidro)			
	Média	Mediana	Menor Valor	Maior Valor
Formaldeído	0,0567	8,00E-03	< 1,00E-03	0,768
5-HMF	0,563	0,173	< 1,00E-03	12,7
Acetaldeído	5,60	2,64	0,151	49,3
Propionaldeído	0,0461	1,00E-03	< 1,00E-03	1,15
2,3-Butanodiona Monox.	0,0271	1,00E-03	< 1,00E-03	0,859
Furfural	0,0142	1,00E-03	< 1,00E-03	0,335
Crotonaldeído	0,0906	1,00E-03	< 1,00E-03	5,32
Isobutiral/Butiraldeído	0,0900	0,0540	< 1,00E-03	1,54
Ciclopentanona	5,48E-03	1,00E-03	< 1,00E-03	0,117
Benzaldeído	0,208	0,0495	< 1,00E-03	1,50
Isovaleraldeído	0,0482	0,0335	< 1,00E-03	0,666
Valeraldeído	0,0300	1,00E-03	< 1,00E-03	0,546
Acetofenona	0,0420	1,00E-03	< 1,00E-03	0,726
Carbamato de Etila	0,0660	0,0200	< 2,00E-03	0,843
Acetato de Etila	56,9	33,6	< 0,500	698
Ácido Acético	45,4	19,3	< 1,00	444
3-metil-1-butanol	146	131	2,92	456
Metanol	19,0	20,8	< 0,100	68,9
Butanol-2	8,13	6,55	< 0,100	96,8
Propanol	49,8	33,3	< 0,100	341
Isobutanol	43,8	36,3	0,990	188
Butanol	0,813	0,610	< 0,100	15,2
DMS	7,15	2,55	< 5,52E-03	100

Compostos	Concentração (% em volume)			
	Média	Mediana	Menor Valor	Maior Valor
Graduação Alcóolica	50,3	50,0	15,0	80,0

Compostos	Concentração (mg.100mL-1)			
	Média	Mediana	Menor Valor	Maior Valor
Mn	1,03E-03	1,00E-03	< 1,00E-03	2,00E-03
Al	0,0191	0,0170	< 1,00E-03	0,0690
Na	0,149	0,154	< 1,00E-02	0,322
Ca	0,144	0,121	0,0270	1,63
Mg	0,0474	0,0420	0,0110	0,131
Cu	0,450	0,346	< 1,00E-02	2,98
Sr	1,27E-03	1,00E-03	< 1,00E-03	3,00E-03
Fe	0,0118	7,00E-03	< 1,00E-03	0,132
Cd	1,07E-03	1,00E-03	< 1,00E-03	3,00E-03
K	0,0488	0,0260	0,0100	1,29

OBS: para todos compostos foram consideradas as 156 amostras, menos para Mn, Al, Na, Sr, Cd e K, para os quais foram consideradas 107 amostras.

Após realizarmos as análises de todos os compostos em todas as 156 amostras, iniciou-se a análise multivariada.

Os tratamentos quimiométricos realizados foram divididos em três etapas, sendo elas:

- distinção entre aguardentes destiladas em alambiques típicos de cobre e colunas típicas de aço inoxidável;
    - análise exploratória do banco de dados (PCA, HCA, FA e PLS);
    - criação e teste dos modelos quimiométricos (LDA, QDA e CDA);

- distinção entre aguardentes destiladas em alambiques típicos de cobre, colunas típicas de aço inoxidável e alambiques mistos;
    - análise exploratória do banco de dados (PCA, HCA, FA e PLS);

- classificação química das amostras coletadas no Estado de São Paulo;
    - análise exploratória do banco de dados (PCA e HCA);

A análise exploratória do banco de dados tem como objetivo a caracterização química dos grupos formados durante a análise quimiométrica em função de suas similaridades.

Para este fim foram utilizadas a análise de componentes principais (PCA), a análise de fatores (FA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Também utilizamos a análise de mínimos quadrados parciais (PLS) com o intuito de exploração do banco de dados, e não como uma calibração de

modelo; portanto, apresentaremos e analisaremos apenas o gráfico de escores e o gráfico de pesos.

A criação de um modelo quimiométrico teve como objetivo a elaboração de um modelo com amostras de dois grupos distintos (alambique típico e coluna típica), avaliação do modelo com as amostras do grupo de avaliação e a validação deste modelo com amostras teste que não pertencem ao modelo criado. Foram utilizadas análises discriminantes (linear, quadrática e canônica) para a realização desta etapa do estudo.

Os resultados serão apresentados a seguir, considerando cada tratamento quimiométrico separadamente.

4.1. Distinção entre aguardente destilada em alambique de cobre da aguardente destilada em coluna de aço inoxidável

Na primeira parte do estudo, foi realizada uma separação das amostras em dois grupos, aquelas destiladas em alambiques típicos de cobre e aquelas destiladas em colunas típicas de aço inoxidável.

Devemos levar em consideração que a maioria dos alambiques utilizados é de cobre e todas as colunas utilizadas são de aço inoxidável com o sistema de refrigeração e condensação em cobre; portanto, alambiques de inox ou com partes em inox são exceções utilizadas como tentativa de alterações na qualidade e nas características do produto final.

Com a finalidade de explorar os resultados analíticos (banco de dados) e elaborar modelos, os grupos considerados nesta etapa foram:

- Aguardente destilada em alambique típico de cobre = 55 amostras
- Aguardente destilada em coluna típica de aço inox = 27 amostras

O número de amostra foi reduzido de 107 para 82 amostras. Esta redução tem como objetivo uma caracterização mais específica do processo de destilação, proporcionando uma maior diferenciação das aguardentes destiladas em alambiques de cobre (conhecidas como artesanais) das aguardentes destiladas em colunas de aço inox (conhecidas como industriais).

4.1.1. Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*)

Conforme mencionado anteriormente, a análise de componentes principais foi utilizada com o propósito de realizar uma análise exploratória dos dados para visualizar a existência ou não de agrupamentos de amostras de aguardentes. Esta análise indicou a existência de dois grupos distintos. Estes dois grupos são apresentados na Figura 13 e correspondem às amostras de cachaças destiladas em alambiques típicos e em colunas típicas.

Utilizamos a matriz de correlação para a realização da análise de PCA, pois esta normaliza o banco de dados original.

A soma dos valores obtidos para as três primeiras componentes principais (PC 1 (30,0%), PC 2 (20,0%) e PC 3 (15,0%)) apresentam uma explicação de 65,0% do total da variância do banco de dados.

A Figura 13 apresenta o gráfico de escores obtido na separação considerando PC 1 x PC 2.

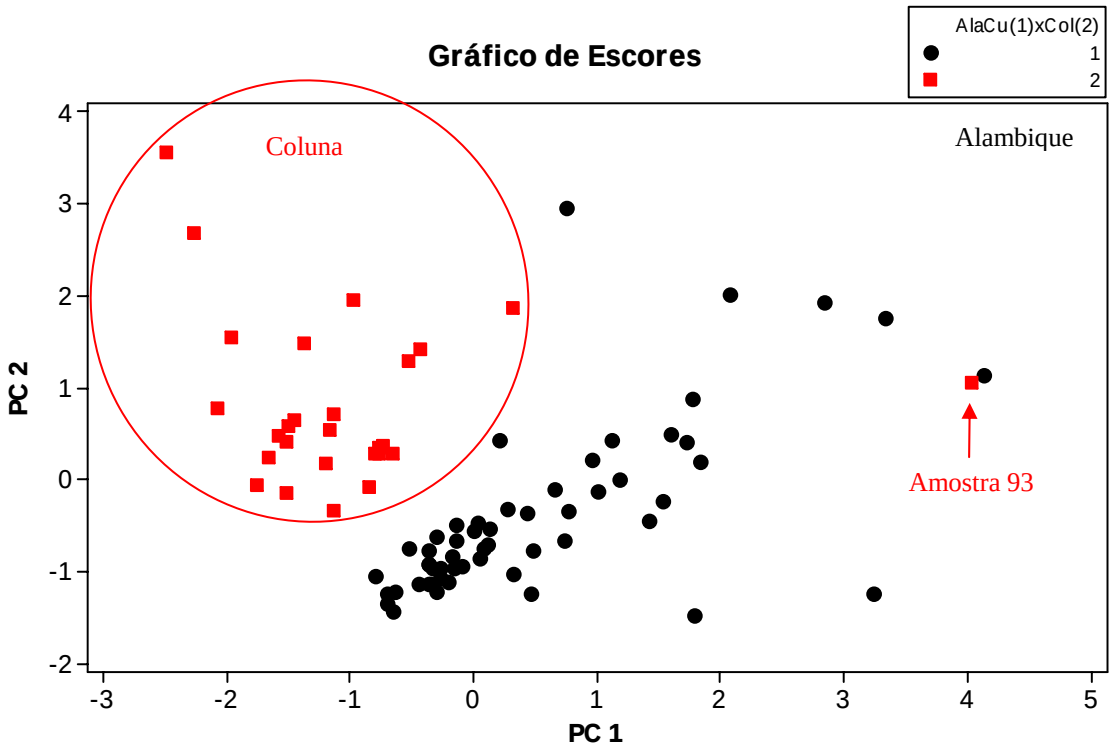


Figura 13 – Gráfico de Escores obtido para o conjunto de amostras de aguardente (grupo vermelho = 27 amostras e grupo preto = 55 amostras).

Dentre os 35 itens analisados, seis apresentaram, neste caso, as melhores propriedades de discriminante. Estes discriminantes foram: formaldeído, propionaldeído, 5-HMF, carbamato de etila, benzaldeído e ácido acético.

Observamos no gráfico da Figura 13 que das 27 amostras destiladas em colunas, apenas uma (amostra 93 em destaque) foi classificada no grupo das amostras de alambiques, enquanto que nenhuma amostra destilada em alambique foi classificada no grupo das amostras destiladas em coluna. Um possível fator para que a amostra 93 tenha sido classificada no grupo das amostras de alambique é que o valor da concentração de ácido acético e de 5-HMF foi maior do que o obtido para a maioria das amostras de coluna.

O gráfico de pesos (Figura 14) apresenta os compostos mais importantes para a separação obtida. Observamos que o benzaldeído e o carbamato de etila apresentaram uma maior contribuição na caracterização das amostras destiladas em colunas, enquanto o formaldeído, o propionaldeído, o 5-HMF e o ácido acético contribuíram para a caracterização das amostras destiladas em alambiques de cobre.

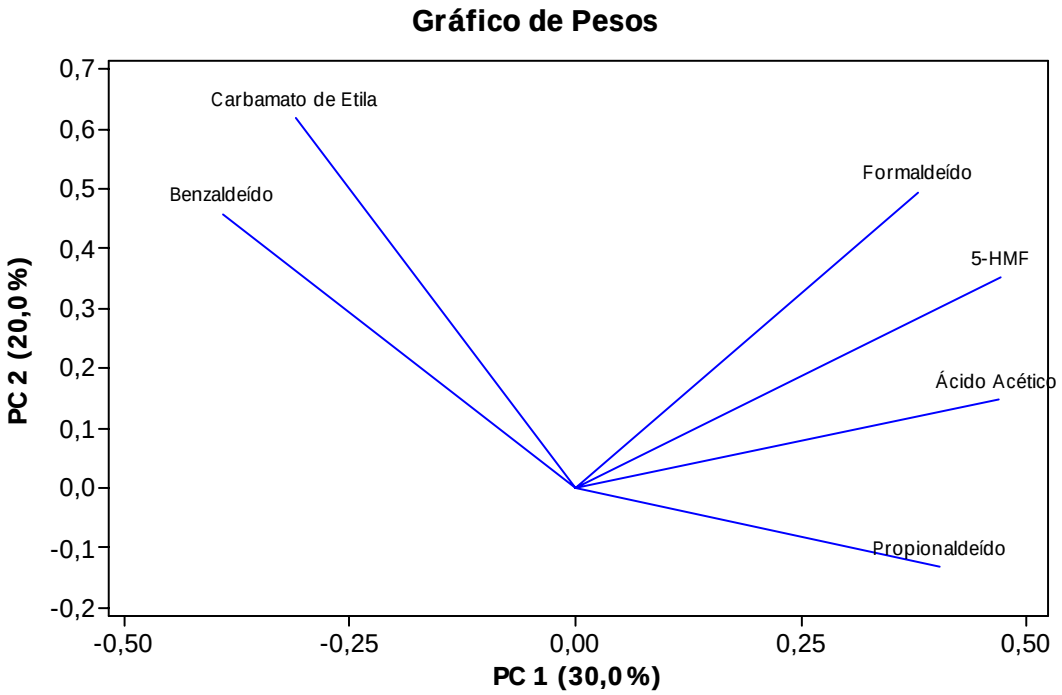


Figura 14 – Gráfico de pesos entre PC 1 x PC 2 para o conjunto de 82 amostras.

A Tabela 5 apresenta os valores dos pesos obtidos para cada composto e a somatória dos valores de PC 1 e PC 2, evidenciando os dois compostos mais importantes nesta separação.

Tabela 5 – Valores de pesos obtidos na separação PC 1 x PC 2 para cada discriminante químico obtido.

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
Formaldeído	0,381	0,495	***0,876***
Propionaldeído	0,404	-0,132	0,536
Benzaldeído	-0,391	0,458	0,849
Ácido Acético	0,469	0,148	0,617
Carbamato de Etila	-0,310	0,618	***0,928***
5-HMF	0,472	0,352	0,824

4.1.2. Análise de Fatores (*FA – Factor Analysis*)

A análise de fatores conduziu a um resultado muito semelhante ao apresentado na análise de PCA, devido à semelhança entres os algoritmos destas duas análises quimiométricas.

Foi realizada a normalização dos resultados analíticos antes de realizarmos a análise de FA.

A Figura 15 apresenta o gráfico de escores da FA, considerando os dois grupos de amostras e seis compostos como discriminantes químicos (Figura 16).

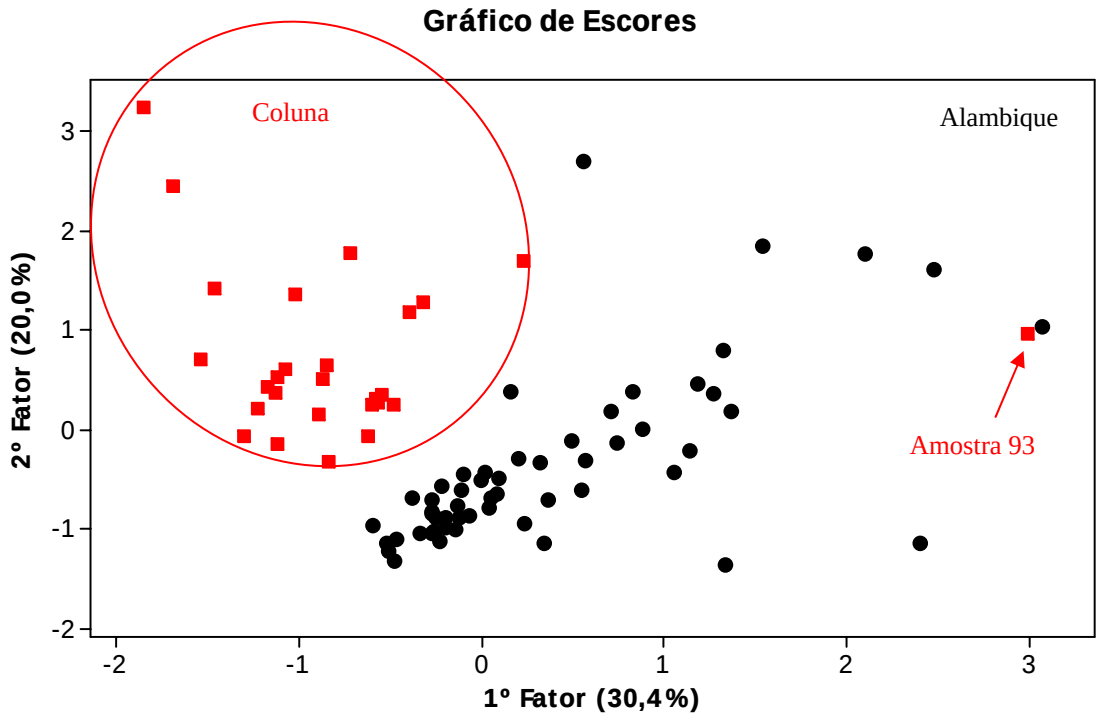


Figura 15 – Gráfico de Escores entre os fatores 1 e 2 da FA, sendo 27 amostras de coluna e 55 amostras de alambique.

Observamos a existência de dois grupos, um representando as amostras de cachaça de alambique (grupo preto) e o outro representando as amostras de cachaça de coluna (grupo vermelho). As amostras de cachaça de coluna estão mais agrupadas do que as amostras de cachaça de alambique, as quais estão distribuídas por um espaço maior. Observamos também que existe uma amostra de cachaça de coluna contida no grupo das amostras de cachaça de alambique (amostras 93 em destaque).

A Figura 16 apresenta o gráfico de pesos obtido nesta análise.

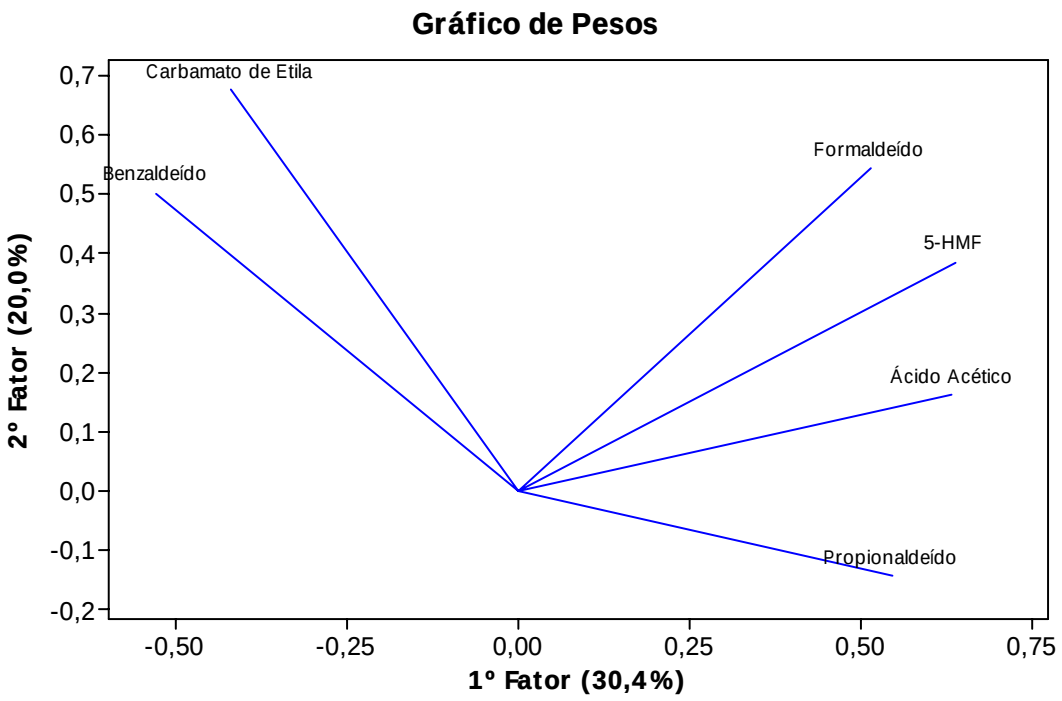


Figura 16 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 da FA.

Os compostos utilizados como discriminantes nesta separação foram os mesmos utilizados na análise de PCA. Os compostos que caracterizaram os dois grupos diferentes de cachaças na análise de FA são os mesmos da análise de PCA.

O valor do peso de cada composto em cada componente está expresso na Tabela 6. Observamos que os compostos mais importantes para esta separação foram o formaldeído e o carbamato de etila.

As porcentagens de acerto do modelo para os três primeiro fatores foram: 30,4% para 1º fator, 20,0% para 2º fator e 15,0% para 3º fator, sendo que a porcentagem acumulada dos três primeiro fatores é de 65,4%, um pouco acima do valor de 65,0% obtido na análise por PCA.

Tabela 6 – Valores de pesos obtidos na separação 1º Fator x 2º Fator.

Compostos	**1º Fator**	**2º Fator**	**1º Fator + 2º Fator**
Formaldeído	0,514	0,542	***1,056***
Propionaldeído	0,546	-0,145	0,691
Benzaldeído	-0,528	0,502	1,030
Ácido Acético	0,633	0,162	0,795
Carbamato de Etila	-0,419	0,677	***1,096***
5-HMF	0,638	0,386	1,024

4.1.3. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Square*)

A análise por regressão dos mínimos quadrados parciais apresentou resultados satisfatórios para a distinção entre amostras destiladas em alambiques de cobre e amostras destiladas em colunas.

Na PLS utilizamos a validação cruzada com retirada de 20 amostras por análise, e normalização dos resultados analíticos.

Na Figura 17 observa-se a presença de dois grupos bem definidos e separados por uma reta. O valor de variância obtido para cada componente está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de variância acumulada obtidos na PLS.

Componentes	Variância acumulada (%)
1	24,7
2	42,3
3	52,8
4	65,6

Observamos na Tabela 7 que as três primeiras componentes apresentam uma explicação maior que 50,0%, valor este abaixo do obtido por análise de PCA (65,0%) e FA (65,4%) e que apresentou uma porcentagem acima de 60,0% nas três primeiras componentes. Estes resultados indicam que a PLS, a PCA e a FA conduzem a resultados exploratórios consistentes

para a separação entre os grupos de cachaças produzidas em alambiques e em colunas.

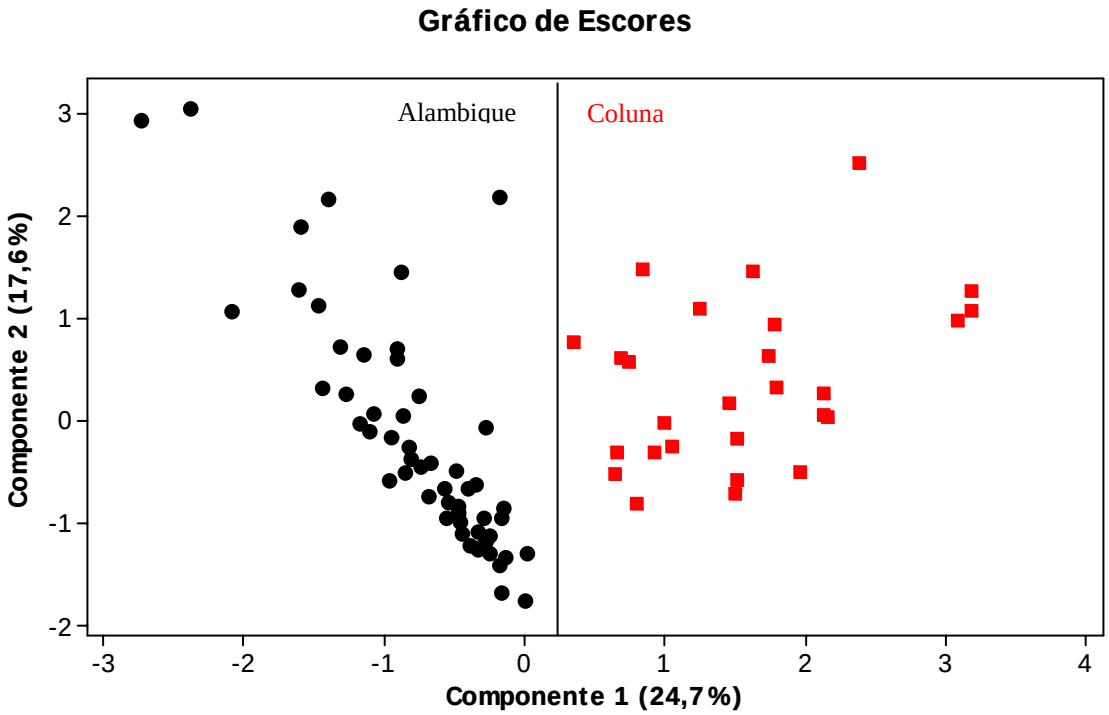


Figura 17 – Gráfico de Escores entre as componentes 1 e 2 da PLS.

A Figura 17 apresenta o gráfico de escores da PLS, onde observamos a presença de dois grupos bem definidos caracterizando uma diferença entre os dois processos de destilação.

Os compostos mais importantes para cada grupo estão apresentados no gráfico de pesos (Figura 18). De forma semelhante ao observado no tratamento quimiométrico utilizando a técnica de PCA, o carbamato de etila e o benzaldeído são os compostos mais importantes para a formação do grupo das amostras de coluna, enquanto o formaldeído, o 5-HMF, o DMS, o cobre e o butanol são os compostos mais importantes para a formação do grupo das amostras destiladas em alambiques de cobre.

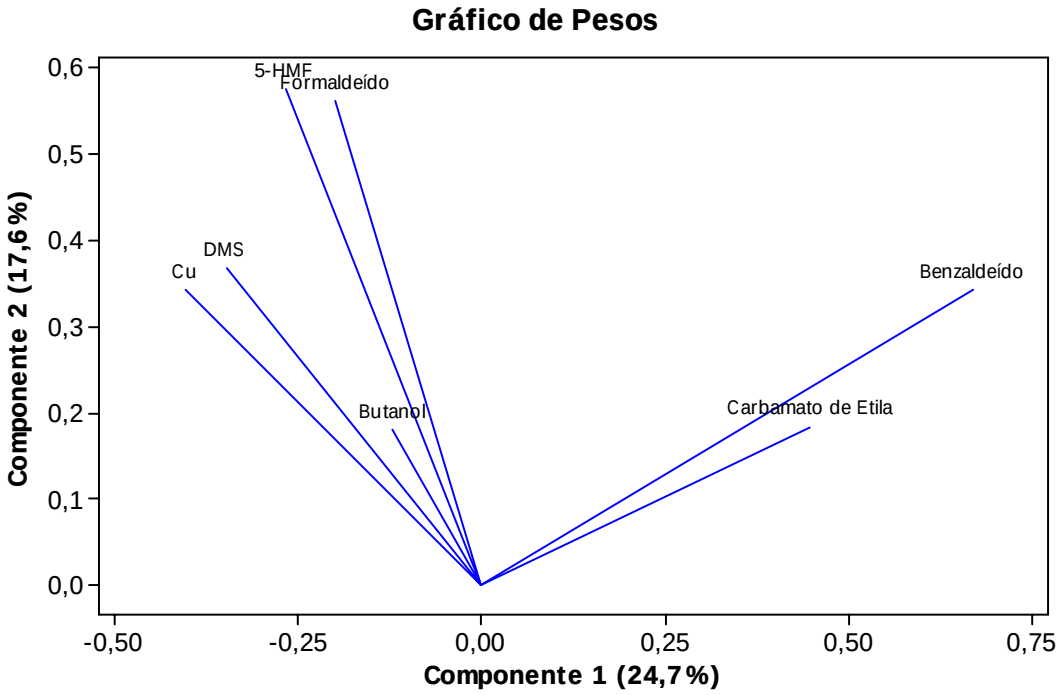


Figura 18 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 da PLS.

4.1.4. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*)

A análise hierárquica de agrupamentos não foi satisfatória para a separação dos dois grupos; portanto não serão apresentados resultados desta análise.

4.1.5. Análise Discriminante Canônica (*CDA – Canonical Discriminant Analysis*)

A análise discriminante canônica apresentou uma boa separação para os dois grupos de aguardentes. Dentre as 82 amostras apenas 2 amostras foram classificadas de modo errôneo.

A Figura 19 apresenta o gráfico de escores da análise de CDA. Observamos a presença de dois grupos bem definidos, sendo que o grupo das aguardentes destiladas em alambiques possui 55 amostras, e o grupo das aguardentes destiladas em colunas possui 27 amostras.

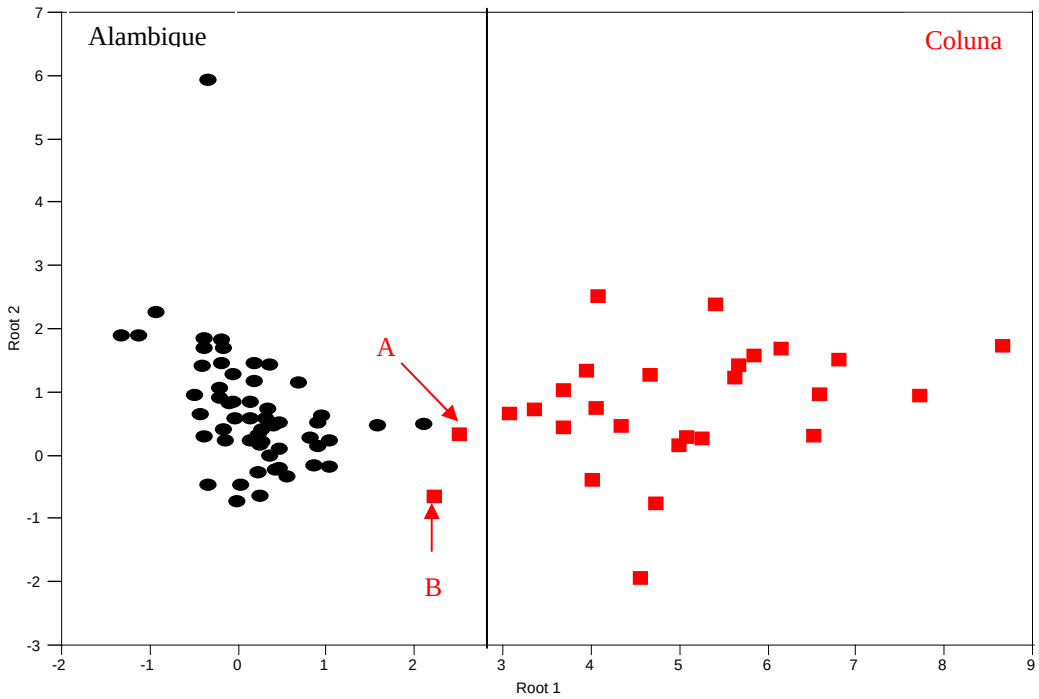


Figura 19 – Gráfico de Escores da CDA, considerando 27 amostras destiladas em colunas e 55 amostras destiladas em alambiques de cobre (A e B = amostras 5 e 16 do modelo respectivamente).

A Tabela 8 apresenta as porcentagens obtidas no modelo criado por CDA. O valor de porcentagem de classificação de cada grupo e o valor acumulado está acima de 90,0%.

Tabela 8 – Classificação obtida na CDA para os dois grupos de aguardentes.

	Grupo verdadeiro	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	55	2
Coluna	0	25
Total	55	27
Total Correto	55	25
Porcentagem (%)	**100**	**92,6**
Total de amostras	82	
Total corretas	80	
% Correta	**97,6**	

Os discriminantes utilizados nesta separação foram: formaldeído, 5-hidroxi-metil-furfuraldeído, acetaldeído, furfuraldeído, crotonaldeído, isobutiraldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, 2,3-butanodiona monoxima, ciclopentanona, acetofenona, propionaldeído, cobre, ferro, metanol, propanol, isobutanol, butanol-2, butanol-1, isoamílico, carbamato de etila, acetato de etila e dimetilsulfeto.

Após a criação do modelo por CDA, este foi testado utilizando-se 34 amostras teste não pertencentes ao conjunto de amostras do modelo. Estas amostras estão divididas em 18 amostras de aguardentes destiladas em alambiques de cobre, e 15 amostras de aguardente destiladas em colunas de aço inox. Os resultados obtidos estão reportados na Tabela 9 e na Figura 20.

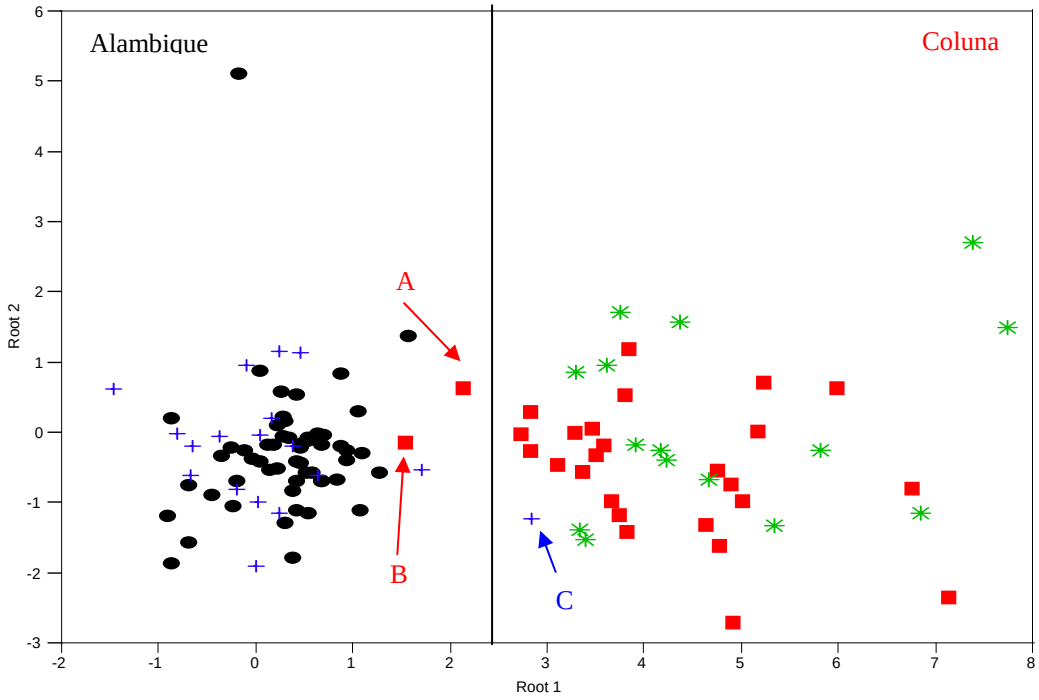


Figura 20 – Gráfico de Escores da CDA, considerando Root 1 x Root 2 (A e B = amostras 5 e 16 do modelo respectivamente, C = amostra teste 12).

Na Figura acima as amostras demarcadas em preto (alambique) e vermelho (coluna) pertencem ao grupo modelo, enquanto as amostras demarcadas em azul (alambique) e verde (coluna) pertencem ao grupo teste.

Observamos na Figura 20 que existem três amostras que estão classificadas erroneamente. Duas destas amostras pertencem ao grupo modelo (Figura F) e a outra amostra pertence ao grupo teste. As amostras 5 e

16 são as mesmas que foram classificadas erroneamente na criação do modelo, e a amostra 15 pertence ao grupo das amostras teste.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para a classificação das amostras do grupo teste. Conforme relatado anteriormente, apenas uma amostra foi classificada em grupo errado; portanto, o modelo obteve uma porcentagem de acerto elevada, acima de 95,0%. Para o grupo das amostras destiladas em alambiques típicos, a porcentagem de acerto foi de 94,4%, enquanto para as amostras destiladas em colunas típicas a porcentagem de acerto foi de 100%.

Tabela 9 – Classificação obtida na CDA para as amostras teste.

	Grupo verdadeiro	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	17	0
Coluna	1	15
Total	18	15
Total Correto	17	15
Porcentagem (%)	**94,4**	**100**
Total de amostras	33	
Total corretas	32	
% Correta	**97,0**	

4.1.6. Análise Discriminante Linear (*LDA – Linear Discriminant Analysis*)

A análise discriminante linear é uma ferramenta extremamente poderosa em estudos de discriminação entre grupos, principalmente quando possuimos uma quantidade pequena de grupos (dois ou três grupos).

Os resultados obtidos na separação entre os dois grupos de aguardentes são apresentados na Tabela 10 (criação do modelo), Tabela 11 (validação cruzada do modelo) e Tabela 12 (teste do modelo).

A Tabela 10 apresenta o modelo com as 82 amostras de aguardentes. Observamos que todas as amostras de alambiques foram classificadas corretamente, enquanto apenas duas amostras de coluna foram classificadas no grupo errado. Portanto, a porcentagem total de acerto do modelo criado é de 97,6%.

Tabela 10 – Classificação das amostras no modelo da LDA.

Modelo	**Grupo verdadeiro**	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	55	2
Coluna	0	25
Total	55	27
Total Correto	55	25
Porcentagem (%)	**100**	**92,6**
Total de amostras	82	
Total corretas	80	
% Correta	**97,6**	

Após a criação do modelo foi realizada a validação cruzada do mesmo. Observamos na Tabela 11 que as porcentagens de acerto de cada grupo e a porcentagem de acerto total diminuíram com relação aos valores descritos na Tabela 10. Este comportamento já era esperado, considerando que o modelo com validação cruzada torna-se muito mais robusto devido ao teste efetuado com cada amostra do modelo no momento da validação.

Tabela 11 – Classificação das amostras após a validação cruzada do modelo da LDA.

Após Validação Cruzada	**Grupo verdadeiro**	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	54	3
Coluna	1	24
Total	55	27
Total Correto	54	24
Porcentagem (%)	**98,2**	**88,9**
Total de amostras	82	
Total corretas	78	
% Correta	**95,1**	

A porcentagem de acerto do grupo das amostras destiladas em alambique foi de 98,2%, a das amostras destiladas em coluna foi de 88,9%, enquanto a porcentagem total foi de 95,1%.

A terceira etapa realizada foi a predição de 33 amostras totalmente desconhecidas do modelo (18 alambiques e 15 colunas). Os resultados obtidos estão reportados na Tabela 12.

Observamos que das 18 amostras de alambiques apenas duas foram classificadas erroneamente, enquanto todas as amostras de coluna foram classificadas de modo correto, proporcionando uma porcentagem total de acerto do modelo de 93,9%.

Tabela 12 – Classificação das amostras teste.

Grupo Teste	**Grupo verdadeiro**	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	16	0
Coluna	2	15
Total	18	15
Total Correto	16	15
Porcentagem (%)	**88,9**	**100**
Total de amostras	33	
Total corretas	31	
% Correta	**93,9**	

As duas amostras classificadas erroneamente no grupo teste foram as amostras 12 e 14. Observamos que na análise de CDA a amostra 12 já havia sido classifica de modo errôneo; portanto, esta amostra deve apresentar em sua composição química características que se assemelham mais ao grupo das amostras de coluna do que ao grupo das amostras de alambique.

Outro fator importante observado foi o alto valor de porcentagem de acerto do modelo obtido na predição das amostras teste, comprovando que existe uma distinção química entre os dois grupos de aguardentes e que o modelo obtido por análise de LDA pode distinguir estes dois grupos de aguardentes e predizer a qual grupo pertenceria uma amostra desconhecida.

Os discriminantes utilizados nesta separação foram: acetaldeído, carbamato de etila, DMS, isobutanol, propionaldeído, cobre, acetato de etila e benzaldeído.

Devido aos valores de porcentagem de acerto do modelo (modelo, validação cruzada e teste do modelo) ser todos acima de 90,0%, pode-se dizer que esta análise é extremamente poderosa para a distinção entre estes dois grupos de aguardentes.

4.1.7. Análise Discriminante Quadrática (*QDA – Quadratic Discriminant Analysis*)

A análise discriminante quadrática também demonstrou que é uma ferramenta extremamente importante na distinção entre estes dois grupos de aguardentes e também na predição de amostras totalmente desconhecidas.

A Tabela 13 (classificação das amostras do modelo), a Tabela 14 (validação cruzada do modelo) e a Tabela 15 (classificação do grupo teste) apresentam os resultados obtidos na QDA.

Observamos na Tabela 13 que as porcentagens obtidas para cada grupo separadamente superou o valor de 90,0%, enquanto que a porcentagem total de acerto do modelo foi de 95,1%.

Tabela 13 – Classificação das amostras no modelo da QDA.

Modelo	**Grupo verdadeiro**	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	51	0
Coluna	4	27
Total	55	27
Total Correto	51	27
Porcentagem (%)	**92,7**	**100**
Total de amostras	82	
Total corretas	78	
% Correta	**95,1**	

Dentre todas as amostras utilizadas para a criação do modelo, apenas quatro amostras de alambique foram classificadas de modo errôneo, enquanto todas as amostras de coluna foram classificadas corretamente no modelo.

Após a validação cruzada do modelo, o comportamento de diminuição dos valores das porcentagens foi novamente observado, mas com o valor de porcentagem total de acerto superior a 90,0%.

A Tabela 14 indica que sete amostras de alambique e uma amostra de coluna foram classificadas de modo errôneo, fazendo com que a porcentagem total do modelo ficasse em 90,2%.

Tabela 14 – Classificação das amostras após a validação cruzada do modelo da QDA.

Após Validação Cruzada	**Grupo verdadeiro**	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	48	1
Coluna	7	26
Total	55	27
Total Correto	48	26
Porcentagem (%)	**87,3**	**96,3**
Total de amostras	82	
Total corretas	74	
% Correta	**90,2**	

Após a validação cruzada este modelo foi testado com as 33 amostras “desconhecidas”. A Tabela 15 indica que novamente duas amostras de alambique foram classificadas incorretamente, enquanto que todas as amostras de coluna foram classificadas corretamente. Este comportamento

atesta que o modelo possui uma capacidade muito boa para a predição de qualquer uma das classes, tanto alambique (88,9%) quanto coluna (100%).

Tabela 15 – Classificação das amostras teste.

Grupo Teste	Grupo verdadeiro	
	Alambique	**Coluna**
Alambique	16	0
Coluna	2	15
Total	18	15
Total Correto	16	15
Porcentagem (%)	**88,9**	**100**
Total de amostras	33	
Total corretas	31	
% Correta	**93,9**	

A porcentagem total de acerto do modelo foi de 93,9%, valor este igual ao obtido na LDA (93,9%).

As amostras classificadas erroneamente foram as mesmas amostras observadas na LDA (amostras 12 e 14), caracterizando uma distinção química destas amostras em relação ao grupo original.

Os dez discriminantes utilizados nesta separação foram: acetaldeído, carbamato de etila, DMS, isobutanol, cobre, benzaldeído, ácido acético, crotonaldeído, 5-HMF e formaldeído. O número de discriminantes utilizado nesta separação é superior ao utilizado na análise de LDA (8 discriminantes).

Outro comportamento observado é que mesmo alterando-se os discriminantes químicos, com relação a LDA e a CDA, ainda obtivemos uma alta capacidade de predição do modelo.

4.2. Distinção entre aguardente destilada em alambique de cobre, aguardente destilada em coluna de aço inoxidável e aguardente destilada em alambiques mistos

Na segunda parte do estudo, foi realizada uma separação das amostras em três grupos, aquelas destiladas em alambiques típicos de cobre, aquelas destiladas em colunas típicas de aço inoxidável e aquelas destiladas em alambiques mistos

Alambiques mistos são aqueles alambiques que possuem partes da sua composição em materiais que não sejam de cobre; geralmente são partes em aço inoxidável. Alguns alambiques mistos possuem sua totalidade em aço inoxidável, alguns possuem apenas partes do sistema de refrigeração, enquanto que alguns possuem apenas o sistema de serpentinas em aço inoxidável.

Os grupos agora considerados foram:

- Aguardente destilada em alambique de cobre = 73 amostras;
- Aguardente destilada em coluna de aço inox = 43 amostras;
- Aguardente destilada em alambique misto = 40 amostras;

O número de amostras considerado nesta separação foi de 156, ou seja, todo o universo analisado.

Foi realizada uma análise exploratória dos resultados analíticos destes três grupos utilizando-se as análises de PCA, FA, HCA e PLS.

Não foi criado nenhum modelo quimiométrico para predição de amostras desconhecidas pois o interesse maior é nos sistemas de destilação típicos (alambique de cobre e coluna de inox); portanto, apenas resultados da análise exploratória serão apresentados.

Os resultados serão mostrados a seguir, considerando cada tratamento quimiométrico separadamente.

4.2.1. Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*)

A exploração do banco de dados utilizando análise PCA e três grupos de amostras apresentou a formação de dois grupos (alambique e coluna), sendo que as amostras destiladas em alambiques mistos se espalharam no grupo das amostras destiladas em alambiques típicos.

A Figura 21 apresenta o gráfico de escores obtido na análise de PCA dos três grupos de amostras de aguardentes. Utilizamos a matriz de correlação para a realização da análise de PCA, pois esta normaliza o banco de dados original.

O grupo localizado na região positiva da segunda componente (Figura 21) representa o grupo das amostras destiladas em colunas de aço inoxidável. Existem duas amostras deste grupo que foram consideradas erroneamente no grupo das aguardentes de alambique. Estas amostras apresentaram teores de ácido acético superior ao observado no grupo das amostras de coluna.

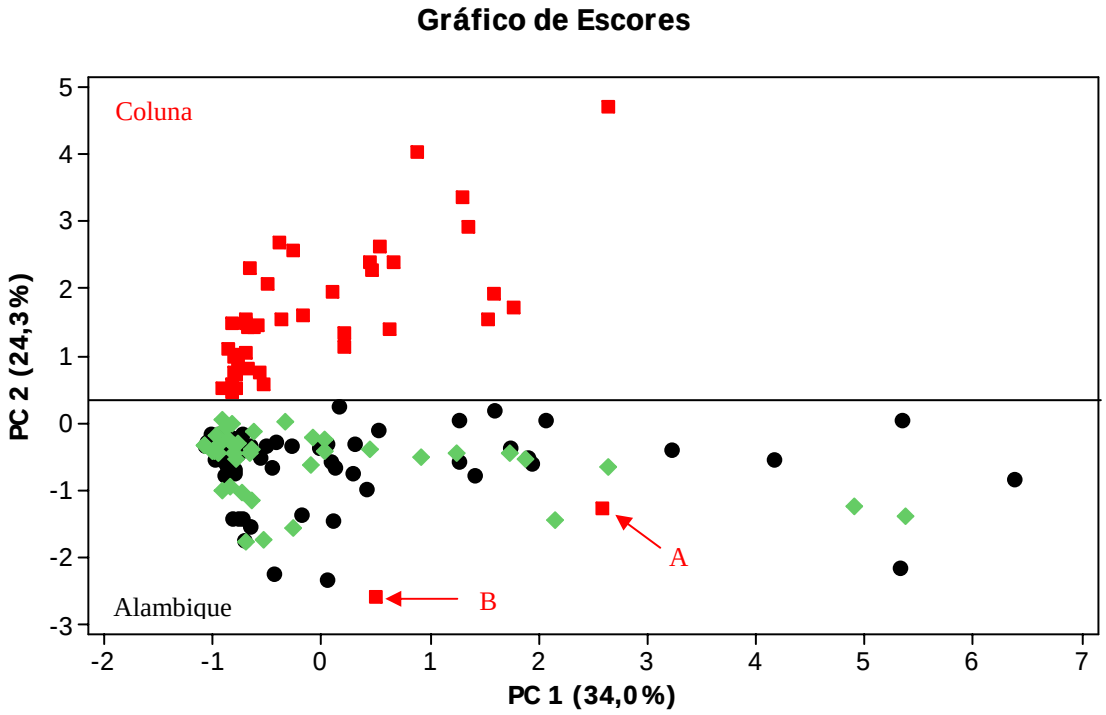


Figura 21 – Gráfico de Escores da PCA considerando três grupos de amostras de aguardentes (73 amostras de alambique de cobre – pontos pretos, 43 amostras de coluna de aço inox – pontos vermelhos e 40 amostras de alambiques mistos – pontos verdes) e PC1 x PC 2, sendo A = amostra 20 do grupo teste e B = amostra 93 do grupo modelo.

A Figura 22 apresenta o gráfico de pesos utilizado nesta separação. Observamos novamente que o benzaldeído e o carbamato de etila são os compostos responsáveis pelo agrupamento das amostras destiladas em coluna e o ácido acético é o principal, mas não o único, composto responsável pelo agrupamento das amostras destiladas em alambiques.

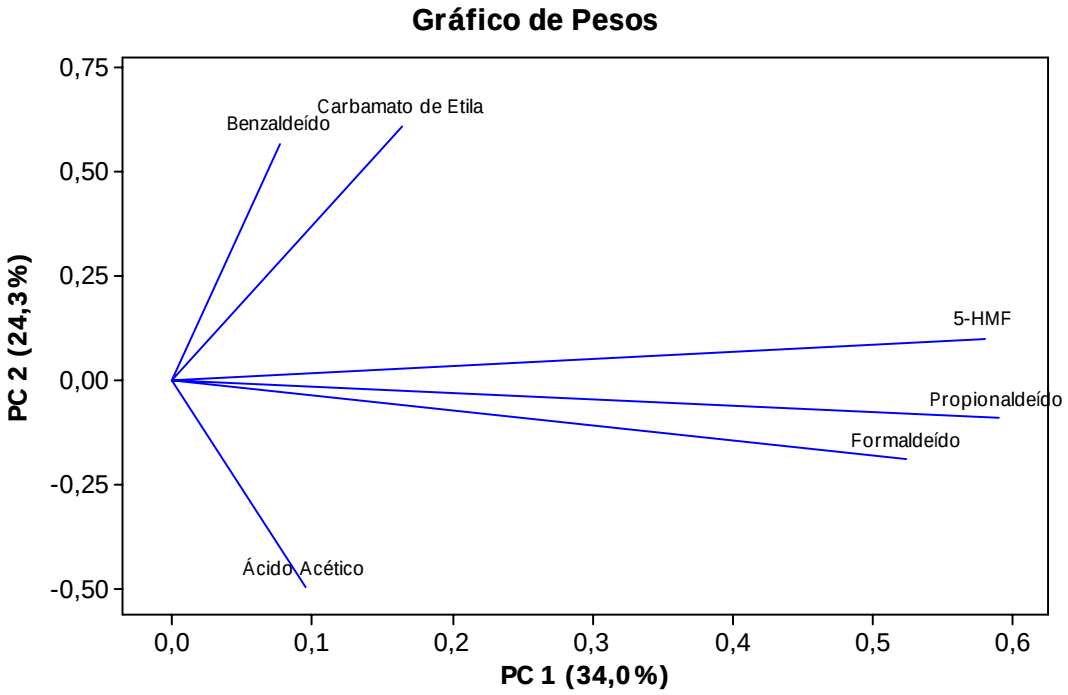


Figura 22 – Gráfico de pesos da PC 1 x PC 2 considerando três grupos.

Quando comparamos o resultado obtido na separação considerando dois grupos de aguardentes, e o resultado obtido considerando três grupos de aguardentes, observamos algumas diferenças entre os compostos mais importantes para cada grupo. Na separação com dois e três grupos de aguardentes o benzaldeído e o carbamato de etila são claramente os responsáveis pelo agrupamento das amostras de coluna. Para o agrupamento das amostras de alambique, o ácido acético é o responsável principal na separação com três grupos, enquanto que na separação com dois grupos são quatro os compostos mais importantes (5-HMF, propionaldeído, formaldeído e ácido acético).

Os valores de porcentagem de explicação do banco de dados para as três primeiras componentes principais foi de 72,3%, sendo que 34,0% da PC 1, 24,3% da PC 2 e 14,0% da PC 3.

A Tabela 16 apresenta os valores de pesos obtidos para cada composto considerado na separação.

Tabela 16 – Valores de pesos obtidos na separação PC 1 x PC 2 com três grupos.

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
5-HMF	0,579	0,099	0,678
Formaldeído	0,524	-0,192	***0,716***
Propionaldeído	0,590	-0,091	0,681
Carbamato de Etila	0,164	0,610	***0,774***
Ácido Acético	0,095	-0,499	0,594
Benzaldeído	0,077	0,569	0,646

Considerando os valores da soma entre PC 1 e PC 2, os dois compostos mais importantes na separação são o formaldeído e o carbamato de etila, conforme já mencionado.

Considerando que o carbamato de etila é responsável pelo agrupamento das amostras de coluna e o formaldeído é responsável pelo agrupamento das amostras de alambique podemos comprovar, com base nos valores de concentração obtida, que o carbamato de etila é detectado em maiores valores de concentração em aguardentes de coluna[20] do que nas aguardentes de alambique, e, devido o formaldeído ser um composto de baixo ponto de ebulição, este é normalmente encontrado em maiores concentrações em aguardentes de alambique, pois nas aguardentes de coluna os compostos mais voláteis são eliminados do processo na “trombeta”.

4.2.2. Análise de Fatores (*FA – Factor Analysis*)

A análise de fatores apresentou um resultado muito semelhante ao obtido com a análise de componentes principais. Esta observação vem comprovar que é possível a distinção entre as aguardentes destiladas em diferentes equipamentos, e que as amostras destiladas em alambiques mistos se assemelham às amostras destiladas em alambiques típicos.

A Figura 23 apresenta o gráfico de escores obtido na separação por análise de fatores.

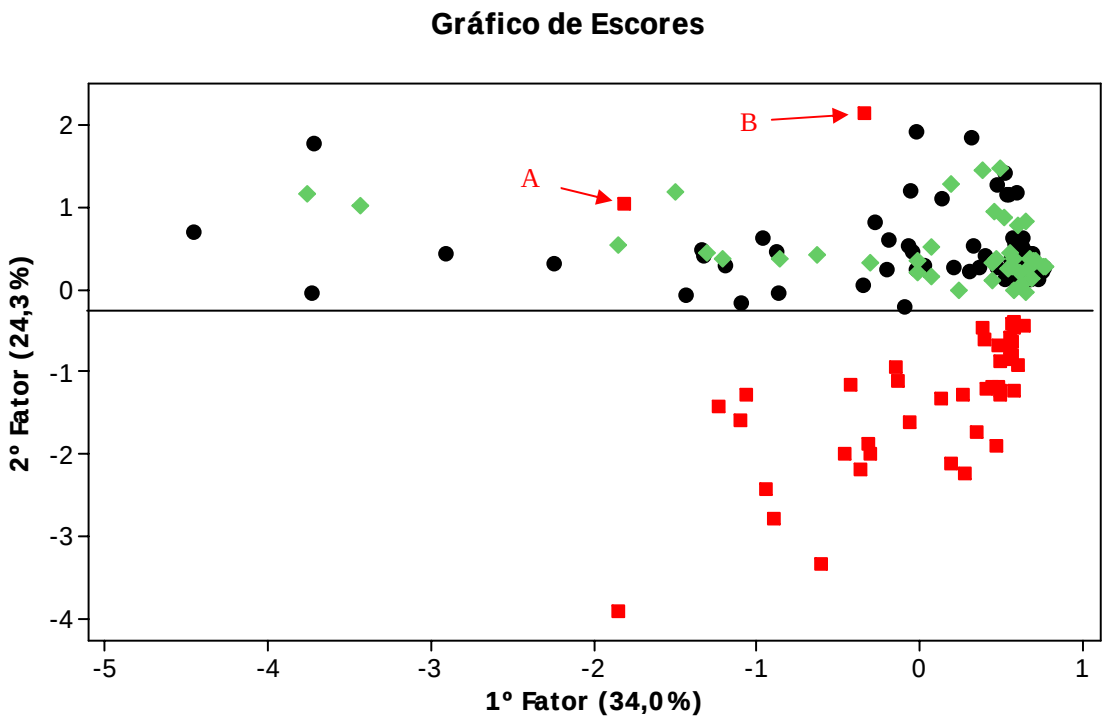


Figura 23 – Gráfico de Escores entre os fatores 1 e 2 da FA considerando três grupos (73 amostras de alambique de cobre – pontos pretos, 43 amostras de coluna de aço inox – pontos vermelhos e 40 amostras de alambiques mistos – pontos verdes), sendo A = amostra 20 do grupo teste e B = amostra 93 do grupo modelo.

Nesta análise foi utilizada a matriz de covariância, o método de extração das componentes principais e nenhum tipo de rotação.

Diferentemente do comportamento observado na análise de PCA, o grupo das amostras destiladas em colunas está na região negativa do segundo fator. Observamos também que existe uma clara separação entre as amostras de coluna dos outros dois grupos, enquanto as amostras destiladas em alambiques mistos se encontram na mesma região das amostras destiladas em alambiques de cobre típicos.

Outro fator observado foi que as mesmas duas amostras (amostra 93 do grupo modelo e amostra 20 do grupo teste) que foram classificadas erroneamente no grupo das amostras de alambique (Figura 21) na análise de PCA foram novamente classificadas erroneamente na análise de fatores; portanto, podemos dizer que estas duas amostras são "*outliers*". Uma hipótese para este fato é que a amostra 20 do grupo teste e a amostra 93 do grupo modelo apresentaram valores de concentração de ácido acético acima dos valores observados para as amostras de coluna, conduzindo a um agrupamento equivocado destas duas amostras.

A Figura 24 apresenta o gráfico de pesos desta separação, enquanto que a Tabela 17 nos mostra os valores de peso e a soma destes (1º fator e 2º fator) para cada variável. A soma dos pesos nos mostra quais são os dois compostos mais importantes nesta análise.

Tabela 17 – Valores de pesos obtidos na separação 1º Fator x 2º Fator com três grupos.

Compostos	1º Fator	2º Fator	1º Fator + 2º Fator
5-HMF	-0,827	-0,120	0,947
Benzaldeído	-0,110	-0,687	0,797
Formaldeído	-0,749	0,231	***0,980***
Carbamato de Etila	-0,234	-0,736	***0,970***
Propionaldeído	-0,842	0,110	0,952
Ácido Acético	-0,135	0,602	0,737

Nesta análise o formaldeído (0,980) e o carbamato de etila (0,970) são os dois compostos mais importantes.

Observamos novamente que o benzaldeído e o carbamato de etila (Figura 24) são os compostos responsáveis pelo agrupamento das amostras de colunas, enquanto o ácido acético é o principal composto responsável pelo agrupamento das amostras de alambique.

Os três primeiro fatores representam 72,3% da variância do conjunto de dados, enquanto que se considerarmos os quatro primeiros fatores este valor aumenta para 84,9%. O valor individual de porcentagem de explicação do banco de dados original para cada fator é de: 34,0% para o primeiro fator, 24,3% para o segundo fator, 14,0% para o terceiro fator e 12,6% para o quarto fator.

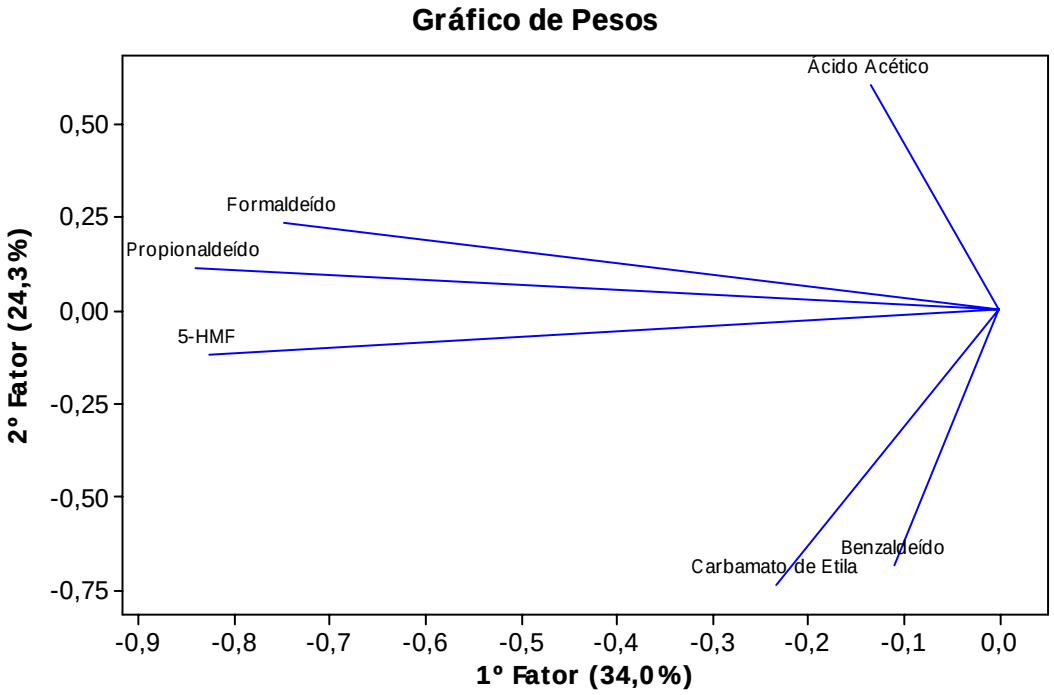


Figura 24 – Gráfico de pesos do 1º Fator x 2º Fator considerando três grupos.

A soma do valor da porcentagem de explicação dos três primeiros fatores demonstra que existe uma boa explicação do banco de dados inicial (72,3%) utilizando-se a análise de FA.

4.2.3. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS – Partial Least Square*)

A análise de PLS não apresentou separações eficientes entre os grupos como apresentado nas outras análises. A Figura 25 mostra que existe uma região onde está a maioria das amostras destiladas em colunas, sendo que as outras amostras deste grupo foram agrupadas juntamente com as amostras de alambiques.

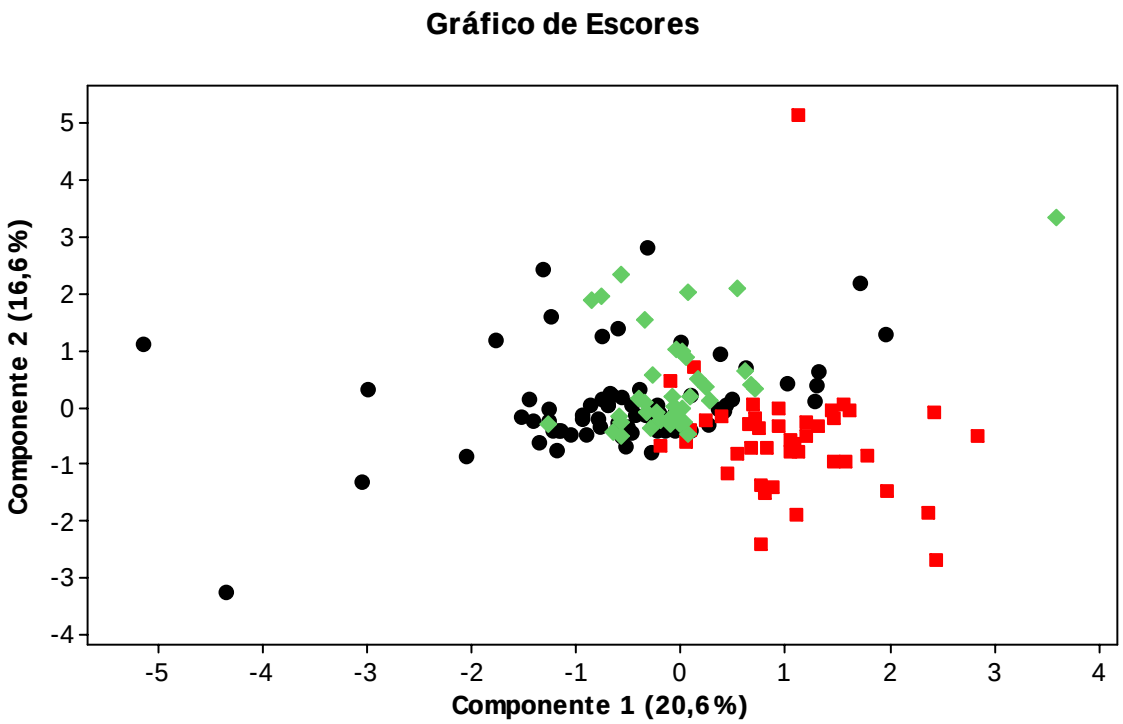


Figura 25 – Gráfico de Escores entre as componentes 1 e 2 considerando três grupos.

Observamos que o grupo das amostras destiladas em alambiques misto foram classificadas no mesmo grupo das amostras destiladas em alambiques de cobre, conforme observado também nas análise de PCA e FA.

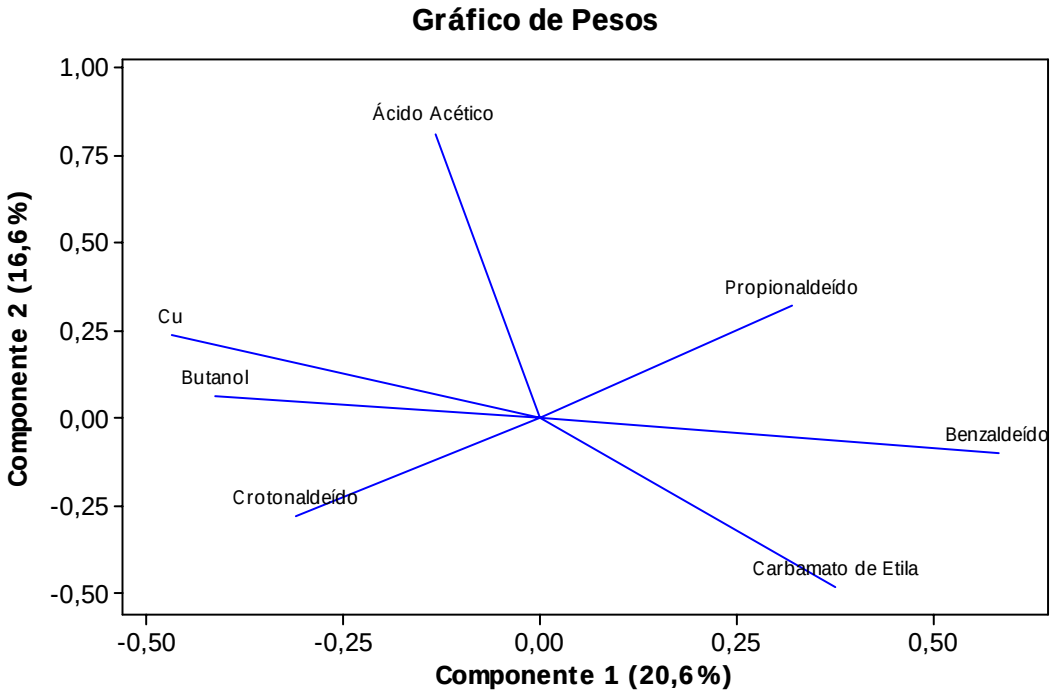


Figura 26 – Gráfico de pesos das componentes 1 e 2 considerando três grupos.

Analisando o gráfico de pesos desta separação (Figura 26) pode-se dizer que o carbamato de etila e o benzaldeído são os compostos que propiciaram a tendência ao agrupamento das amostras destiladas em coluna. Os outros cinco compostos (crotonaldeído, butanol, cobre, ácido acético e propionaldeído) são os compostos que propiciaram a tendência ao agrupamento das amostras destiladas em alambiques.

O valor da porcentagem de explicação do banco de dados original obtido para esta separação considerando as três primeiras componentes foi de 50,0%, sendo que o valor da primeira componente é de 20,6%, o valor da segunda componente é de 16,6% e o valor da terceira componente é de 12,8%.

A análise de PLS demonstra que quando consideramos três grupos de aguardentes os resultados não são satisfatórios.

4.2.4. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*)

A análise hierárquica de agrupamentos não apresentou nenhum resultado satisfatório na separação dos três grupos de aguardentes; portanto, não serão apresentados resultados desta análise.

4.3. Sobre os compostos considerados nas separações entre alambiques de cobre e colunas de aço inoxidável

As análises de PCA, FA e PLS apresentaram dois compostos principais no agrupamento das amostras de coluna. Estes compostos são: o benzaldeído e o carbamato de etila.

Sabe-se que o carbamato de etila é um composto formado durante a fermentação do mosto, e que quando se adiciona algum farelo que contenha nitrogênio em sua composição as concentrações de carbamato de etila tendem a aumentar[38].

Quando o vinho é destilado em colunas de aço inoxidável a concentração de carbamato de etila encontrada é superior à concentração deste composto do que quando a aguardente é destilada em alambiques de cobre[20,21].

Observamos na Figura 27 que a maioria das amostras destiladas em alambiques de cobre apresenta teores de carbamato de etila entre 0,00 e 0,05 mg $100mL^{-1}$ de álcool anidro. Apenas três amostras apresentam teores acima de 0,10 mg L^{-1} de álcool anidro.

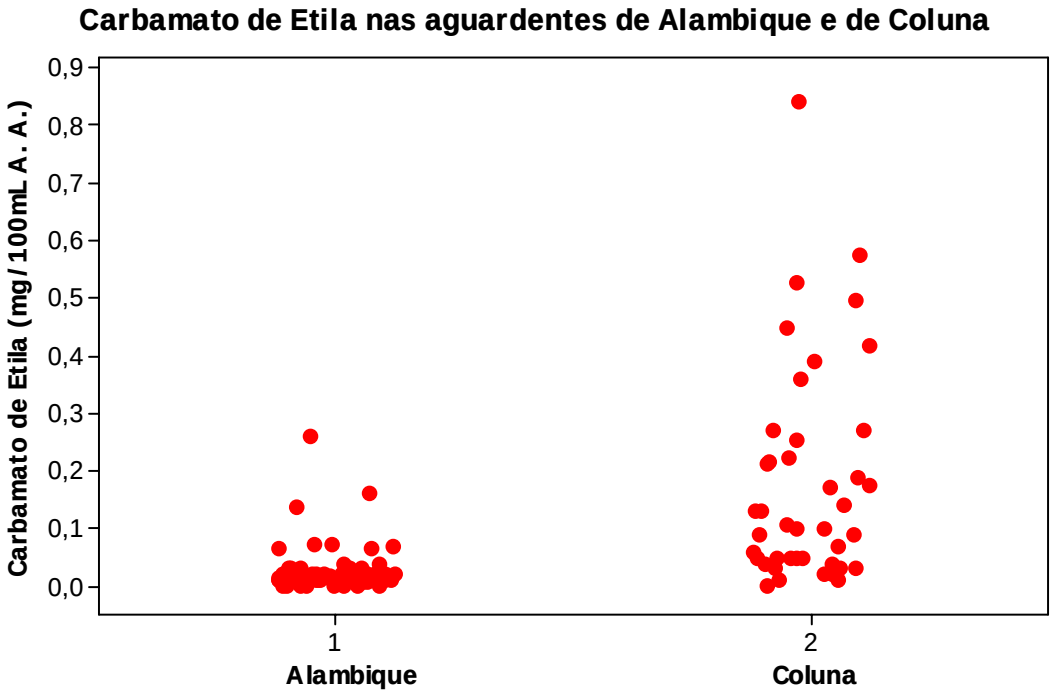


Figura 27 – Concentração de carbamato de etila nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

O outro composto responsável pelo agrupamento das amostras destiladas em colunas foi o benzaldeído. A Figura 28 apresenta a distribuição da concentração de cada amostra no seu respectivo grupo.

Todas as amostras destiladas em coluna acusaram a presença de benzaldeído, enquanto várias amostras destiladas em alambiques apresentaram valor de concentração abaixo do detectado pela metodologia para benzaldeído (limite de detecção = 0,002 mg.100mL^{-1} de álcool anidro). Isto pode ser explicado pelo fato de que o benzaldeído não é um composto com ponto de ebulição tão baixo (P.E. = 178ºC) quanto o acetaldeído (P.E. = 21,0ºC) e o formaldeído (P.E. = -19,5ºC), sendo que o formaldeído é um gás à temperatura ambiente e está presente dissolvido na aguardente. O benzaldeído não estará presente no coração da cachaça de alambique, mas

estará presente na cauda (conforme comprovado por outro estudo ainda em andamento) e poderá ser encontrado em cachaças produzidas em coluna, devido ao arraste a vapor que pode ocorrer e também ao fato de não ocorrer separação entre as frações cabeça, coração e cauda.

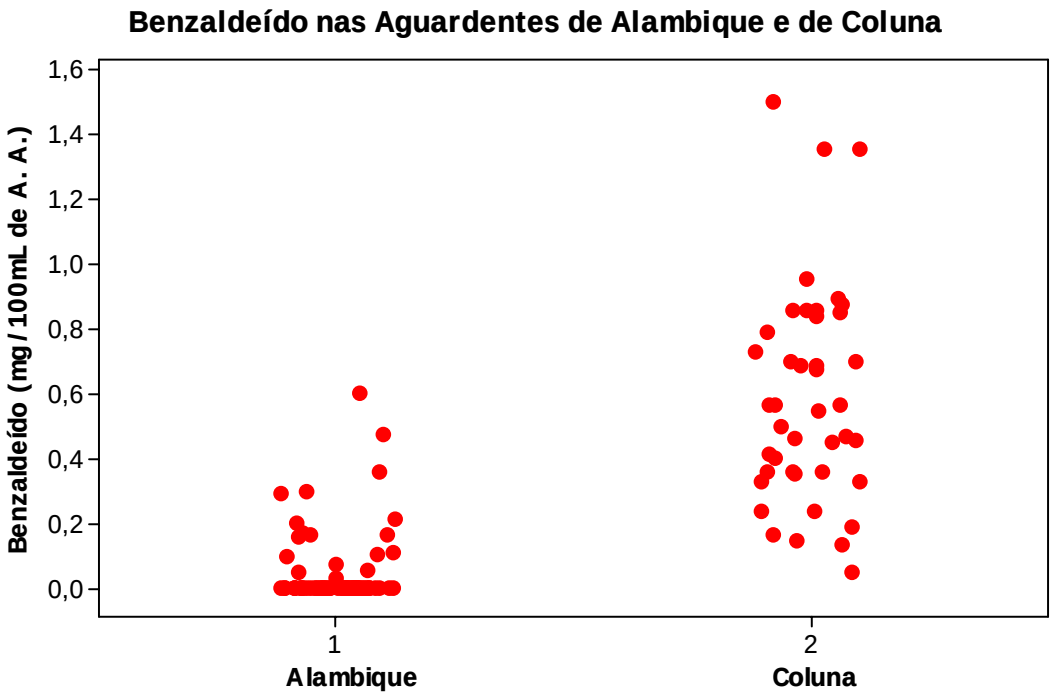


Figura 28 – Concentração de benzaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Estes dois compostos supracitados foram os mais importantes na caracterização das amostras destiladas em colunas de aço inoxidável.

Para as amostras destiladas em alambiques, vários compostos foram considerados nas análises de PCA, FA e PLS. Estes compostos são: formaldeído, 5-HMF, ácido acético, propionaldeído, cobre, DMS e butanol.

A Figura 29 apresenta a distribuição das amostras em relação a concentração de DMS nos dois grupos de amostras.

A maioria das amostras destiladas em colunas apresentou uma baixa concentração de DMS, enquanto que a distribuição das amostras destiladas em alambiques já apresenta um perfil diferente. A maior parte destas amostras destiladas em alambiques apresenta teores de DMS na faixa de 0,0 a 10 mg $100mL^{-1}$, e algumas amostras apresentam altos valores de concentração de DMS (10 – 50 mg $100mL^{-1}$).

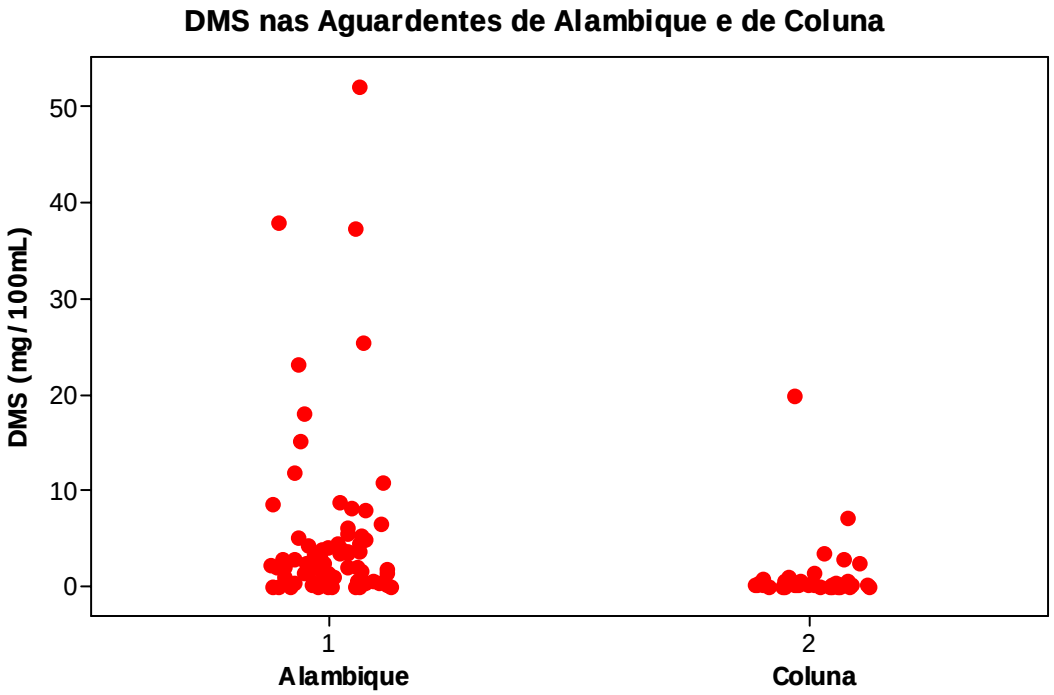


Figura 29 – Concentração de DMS nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Apenas os valores de concentração de DMS não seriam suficientes para a caracterização das aguardentes destiladas em alambiques, portanto, outros compostos foram importantes nas análises quimiométricas.

A Figura 30 apresenta a distribuição das amostras em relação a concentração de ácido acético e os dois grupos de aguardentes. Observamos

que a maioria das amostras destiladas em coluna apresenta baixa concentração de ácido acético, e que a maioria das amostras destiladas em alambiques apresenta concentração de ácido acético maior do que os valores encontrados nas amostras de coluna. Portanto, as amostras classificadas erroneamente nas análise de PCA, FA e CDA (amostras A e B), por apresentarem concentração de ácido acético superior ao valor observado para o grupo das amostras destiladas em coluna, tiveram uma tendência de serem classificadas no grupo das amostras destiladas em alambiques, conforme observado nestas análises.

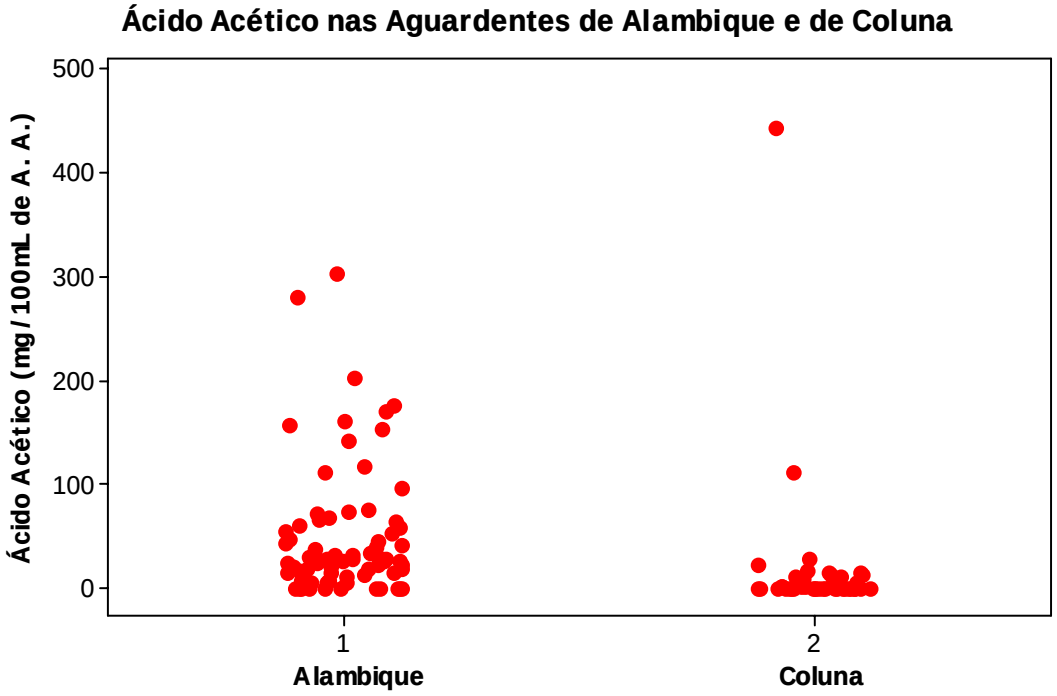


Figura 30 – Concentração de ácido acético nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Com relação aos teores de formaldeído (Figura 31) notou-se que todas as amostras destiladas em colunas apresentaram concentrações inferiores a

0,10 mg 100mL^{-1} de álcool anidro, enquanto que as amostras destiladas em alambiques apresentaram algumas amostras com concentrações acima deste valor. Este fato era esperado pois na destilação em coluna os compostos voláteis são eliminados do processo na “trombeta”. O sistema de destilação por camadas (pratos) faz com que a destilação seja mais eficiente com respeito à separação dos compostos do que na destilação em alambiques, onde, teoricamente, existe apenas um prato.

Outro ponto a se observar é que na destilação por alambique o vapor condensado entra em contato com a solução que está no recipiente, ocorrendo uma dissolução dos voláteis na solução, enquanto que na coluna, existem diferenças de temperatura dentro da mesma, tornando este fato menos provável de acontecer.

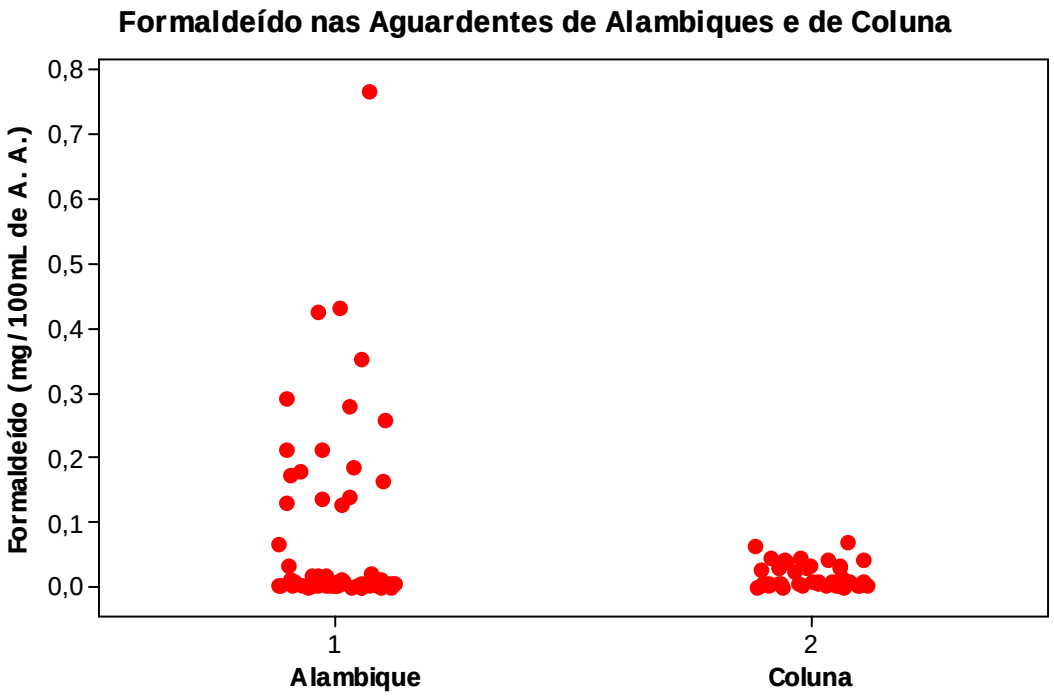


Figura 31 – Concentração de formaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Portanto, maiores valores de concentração de formaldeído são esperados nas destilações em alambiques do que nas destilações em colunas.

Quando analisamos os teores de cobre, os valores de concentração obtidos para o grupo das amostras destiladas em alambiques são superiores aos valores obtidos para as amostras de colunas. Este fato já é esperado uma vez que o alambique típico é constituído de cobre, e as colunas típicas possuem todo o seu sistema tubular em cobre.

A Figura 32 ilustra este comportamento das amostras analisadas. Observamos ainda que a concentração de cobre nas amostras destiladas em colunas não superou a marca de 1,0 mg $100mL^{-1}$, enquanto várias amostras destiladas em alambiques obtiveram concentração acima deste valor.

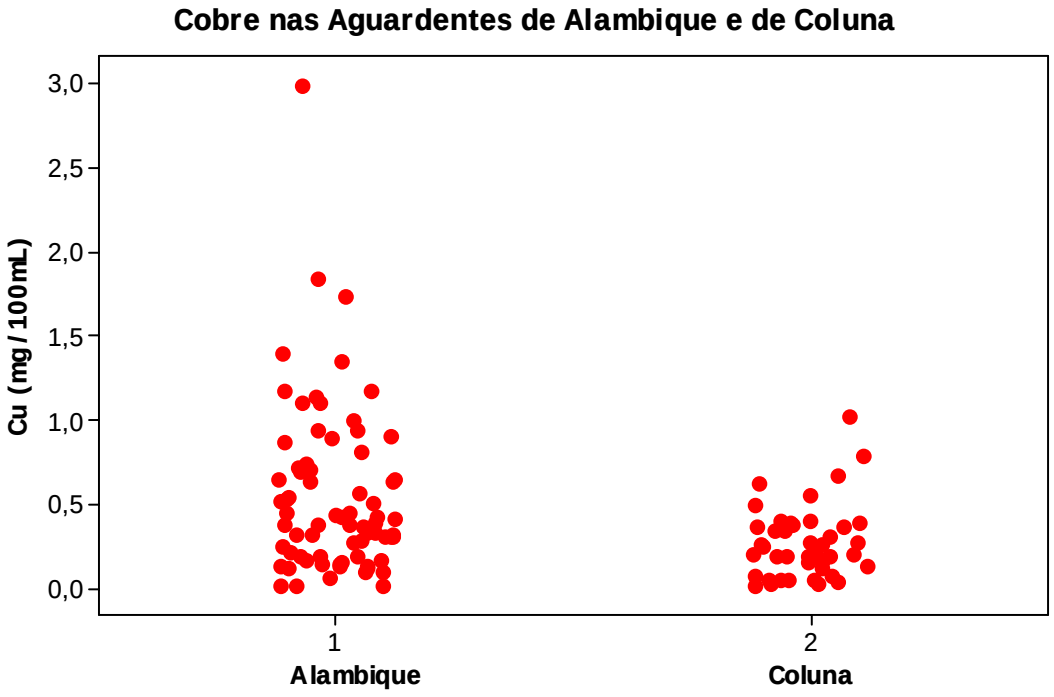


Figura 32 – Concentração de cobre nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Quando analisamos o propionaldeído (Figura 33), observamos que para todas as amostras destiladas em colunas os teores estão abaixo de 0,10 mg L^{-1} de álcool anidro, e que várias amostras destiladas em alambiques estão acima deste valor. Este composto foi encontrado tanto nas amostras destiladas em alambiques quanto nas amostras destiladas em colunas. Entretanto, é de se esperar que o mesmo seja encontrado em maiores valores de concentração nas amostras de alambiques devido ao baixo ponto de ebulição (P.E. = 49,0ºC). Nas amostras de coluna estes compostos de baixo ponto de ebulição são eliminados na trombeta, conforme mencionado anteriormente.

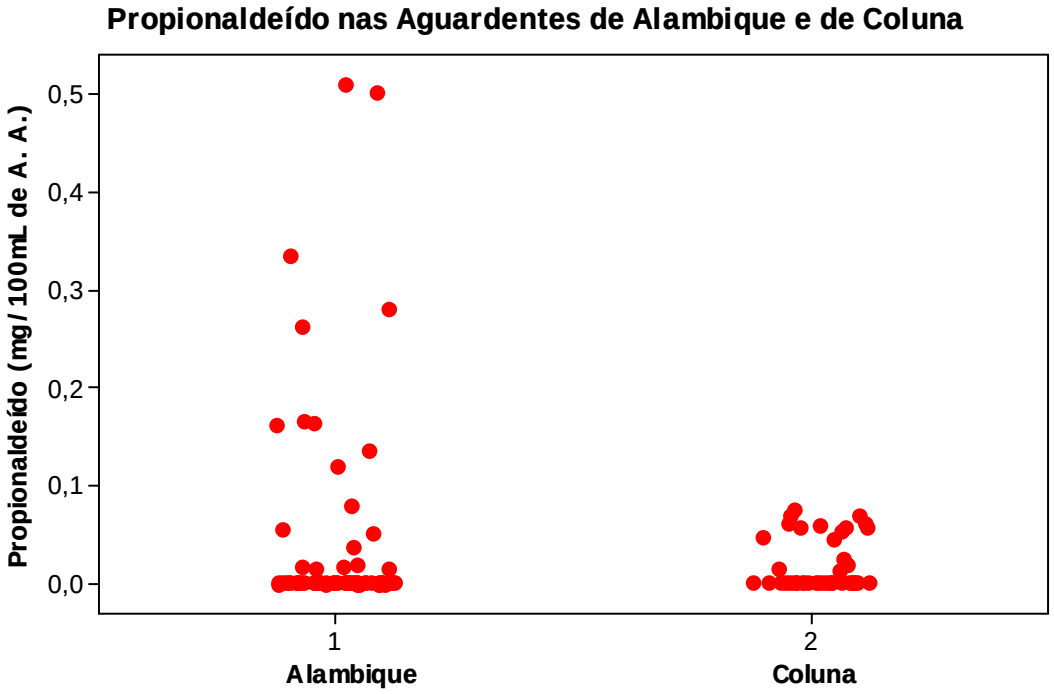


Figura 33 – Concentração de propionaldeído nas amostras destiladas em alambiques típicos e nas amostras destiladas em colunas típicas.

Nos dois grupos de amostras analisados não observamos uma diferença significativa para o butanol e o 5-HMF.

A análise dos resultados analíticos para estes nove compostos (benzaldeído, carbamato de etila, formaldeído, 5-HMF, ácido acético, propionaldeído, butanol, DMS e cobre) indica que aguardentes destiladas em colunas apresentam uma diferença significativa em termos de concentração de carbamato de etila e de benzaldeído, quando comparada às aguardentes destiladas em alambiques. As amostras de alambique podem ser caracterizadas quando consideramos as concentrações dos outros sete discriminantes analisados.

4.4. Tipificação das aguardentes do Estado de São Paulo

A terceira parte deste estudo está relacionada com a capacidade de se agrupar as amostras coletadas no Estado de São Paulo de acordo com suas características químicas regionais. Para este fim foi utilizado o universo das 107 amostras, e aplicado análise exploratória (PCA e HCA) no banco de dados original.

As amostras foram coletadas nas cidades demarcadas na Figura 34. A presença de mais de um ponto nas proximidades de uma cidade representa que mais de uma amostra foi coletada naquela cidade/região.

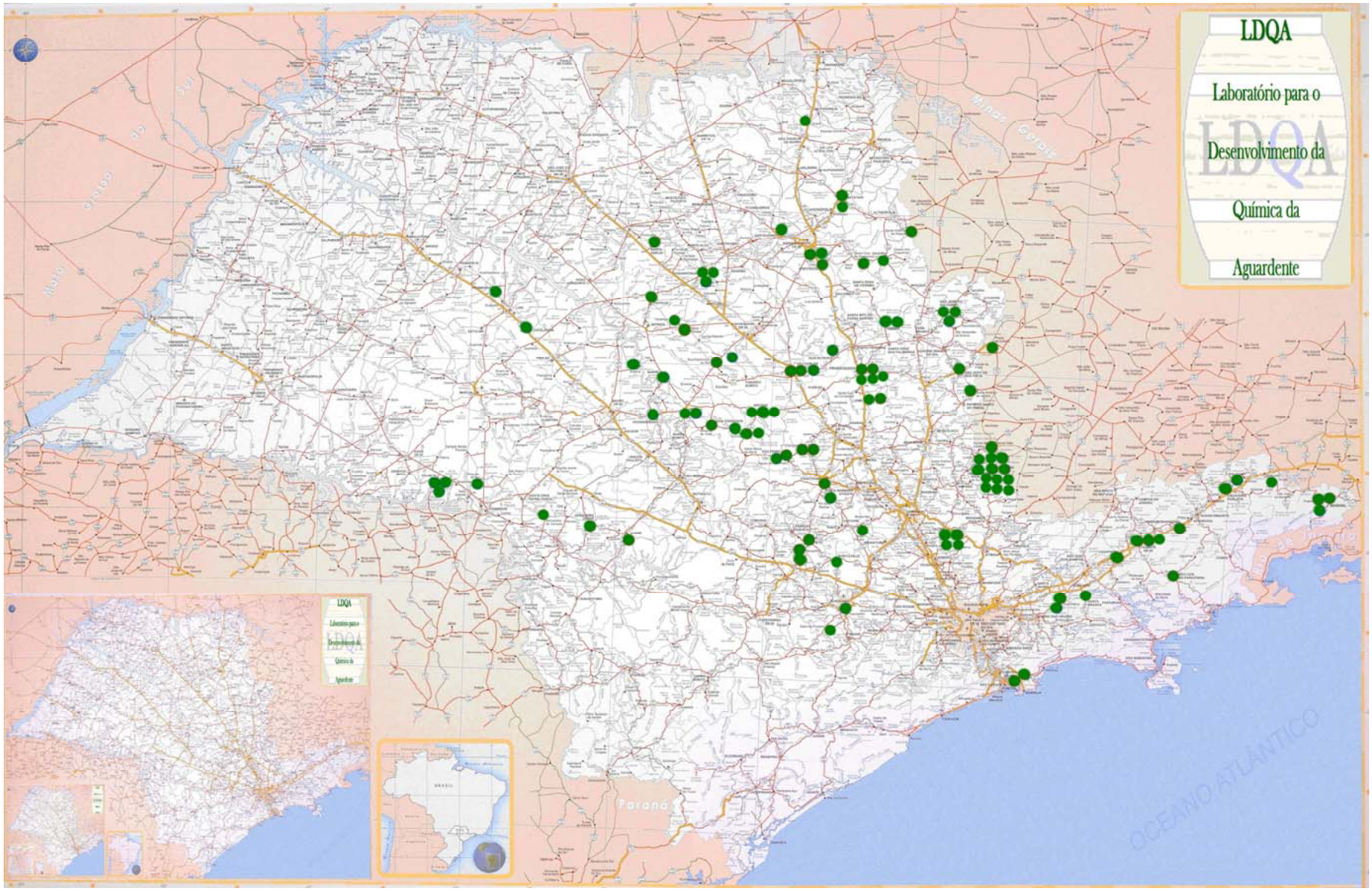


Figura 34 – Mapa do Estado de São Paulo com as marcações das cidades onde foram coletadas as amostras.

4.4.1. Análise Hierárquica de Agrupamentos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*), Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*)

Utilizamos a análise de HCA e a análise de PCA em conjunto para fazer a composição de possíveis grupos de aguardentes do Estado de São Paulo. Após a realização da análise de HCA, os respectivos grupos obtidos nesta análise foram classificados na análise de PCA para observarmos se estes grupos de amostras seriam representativos na análise de PCA.

1º Separação:

A análise de HCA (Figura 35) apresentou a separação em dois grupos de amostras de aguardente. O grupo representado pela cor vermelha possui 52 amostras, enquanto que o grupo representado pela cor azul possui 55 amostras.

Os parâmetros utilizados na análise de HCA foram: pré-processamento = autoescalado, cálculo da distância = euclidiana, técnica de agrupamento = incremento.

A similaridade obtida para as amostras dentro de cada grupo foi de 12,6%, um valor baixo para este tipo de separação.

Os discriminadores químicos utilizados nesta análise foram: metanol, 5-HMF, isobutiraldeído, butiraldeído, formaldeído, propanol, isovaleraldeído, benzaldeído, butanol, isobutanol, acetaldeído, valeraldeído e álcool isoamílico.

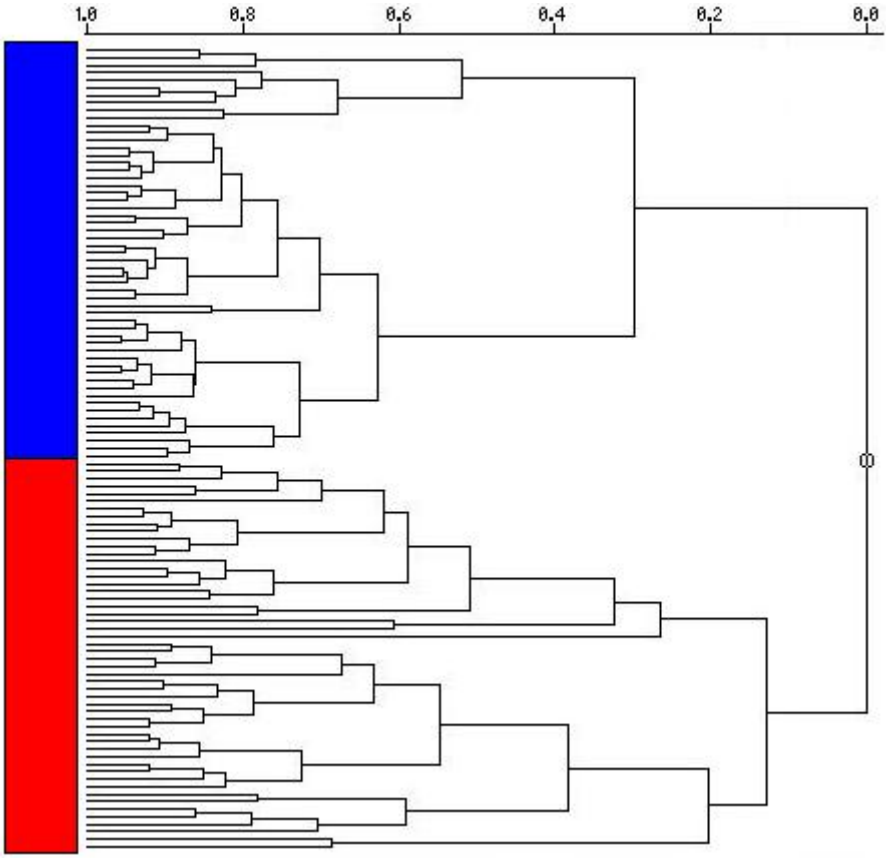


Figura 35 – Dendrograma com dois grupos de amostras de aguardente (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras).

A Figura 36 apresenta o gráfico de escores obtido na análise de PCA. As amostras do grupo azul são as mesmas amostras classificadas no grupo azul da análise de HCA, e as amostras do grupo vermelho são as mesmas amostras do grupo vermelho da análise de HCA.

Nas análises de PCA os dados foram normalizados antes de realizarmos a análise.

Observamos na Figura 36 que existe uma tendência à formação de dois grupos (azul e vermelho), sendo que as amostras do grupo azul estariam localizadas em sua maioria (53 amostras) na região negativa da PC 1,

enquanto a maioria das amostras do grupo vermelho (43 amostras) se encontram localizadas na região positiva da PC 2.

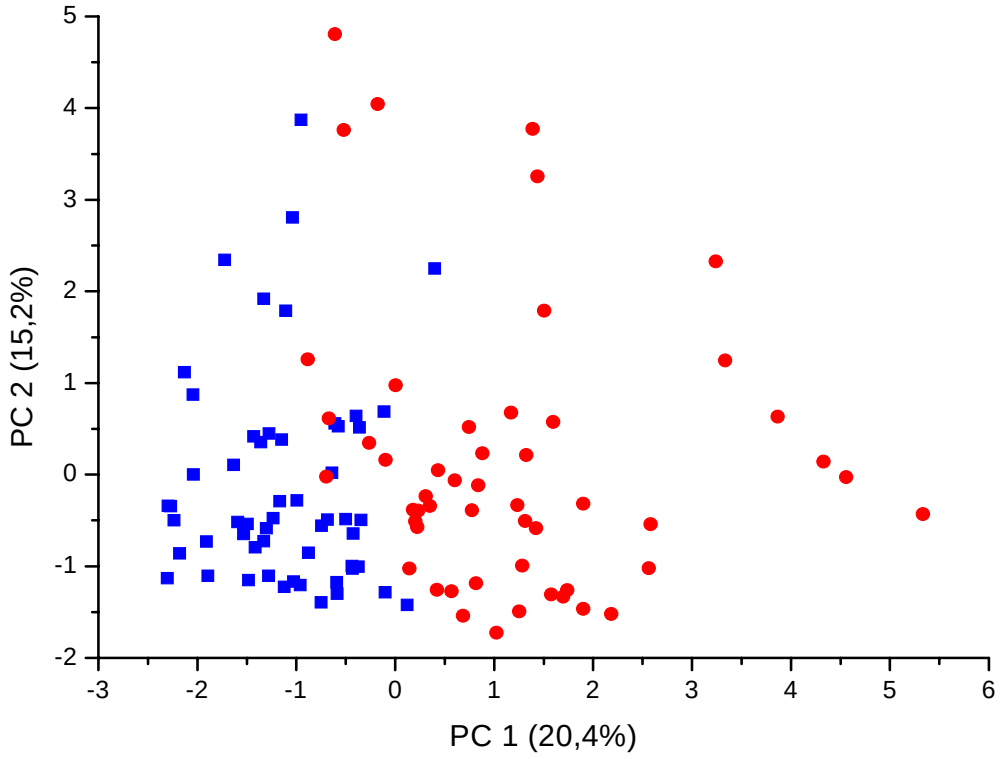


Figura 36 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras).

A evidência de agrupamento das amostras em dois grandes grupos é evidente com base nos resultados observados tanto na análise de HCA (Figura 35) quanto na análise de PCA (Figura 36).

Considerando as três primeiras componentes principais, o valor de porcentagem de explicação do modelo foi de 49,8% (PC 1 = 20,4%, PC 2 = 15,2% e PC 3 = 14,2%).

Os discriminantes utilizados na análise de PCA foram os mesmos utilizados na análise de HCA, e estão representados na Figura 37. Esta Figura apresenta os valores de pesos de cada variável em cada componente principal (PC 1 x PC 2).

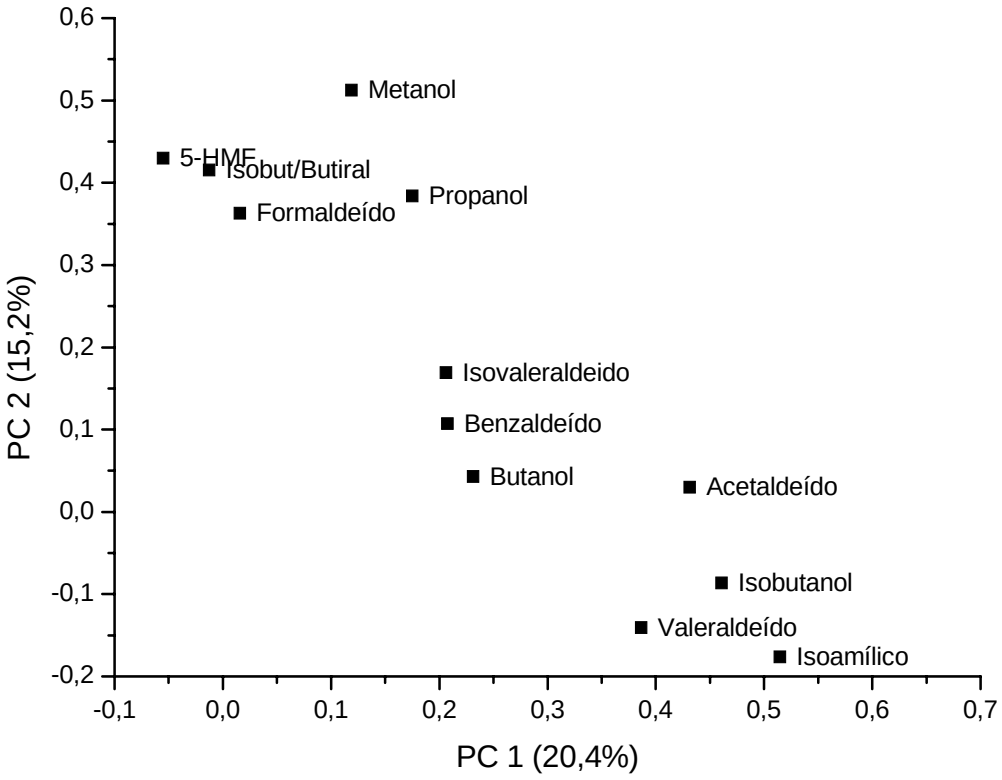


Figura 37 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA.

Os dois compostos mais importantes desta separação são: álcool isoamílico (PC 1 + PC 2 = 0,691) e metanol (PC 1 + PC 2 = 0,631). Os valores dos pesos de cada composto em sua respectiva componente principal estão representados na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de pesos obtidos na separação de PC 1 x PC 2.

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
Formaldeído	0,0156	0,363	0,378
5-HMF	-0,0553	0,430	0,485
Acetaldeído	0,431	0,0298	0,461
Isobutiral/Butiral	-0,0125	0,415	0,428
Benzaldeído	0,208	0,107	0,315
Isovaleraldeido	0,206	0,169	0,375
Valeraldeído	0,387	-0,141	0,527
Isoamílico	0,515	-0,176	***0,691***
Metanol	0,119	0,512	***0,631***
Propanol	0,175	0,384	0,559
Isobutanol	0,461	-0,0863	0,547
Butanol	0,231	0,0432	0,274

Em outra tentativa de separação foram utilizados os mesmos compostos na análise de PCA utilizando-se as componentes 1 e 3 (PC 1 x PC 3). Esta separação apresentou um agrupamento relativamente mais eficaz das amostras (Figuras 38 e 39).

A Figura 38 apresenta o gráfico de escores obtido quando consideramos a separação entre PC 1 x PC 3. O grupo representado pela cor azul apresenta uma dispersão menos acentuada do que o mesmo grupo apresentado na Figura 36. Este fator indica que a PC 3 é uma componente importante nesta separação, possuindo alguma característica (valores de pesos diferentes) que agrupou as amostras de modo diferente do observado na PC 2.

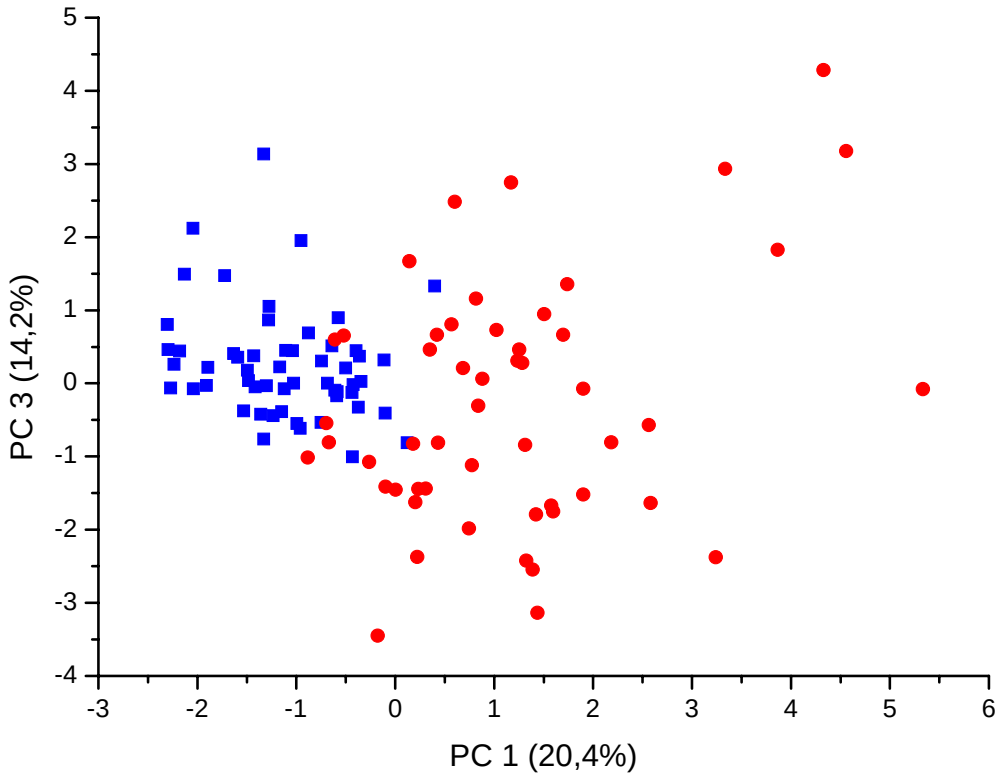


Figura 38 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (azul – 55 amostras e vermelho – 52 amostras).

Podemos observar que a porcentagem de explicação da PC 3 (14,2%) não difere muito da PC 2 (15,2%), caracterizando a importância desta componente na separação.

Os dois compostos mais importantes nesta separação foram o acetaldeído (0,798) e o valeraldeído (0,703), confirmando o fato de que alterando-se a disposição das variáveis (valores de pesos - Figura 39) obtém-se resultados diferentes do observado entre PC 1 x PC 2.

A lista completa dos compostos utilizados nesta separação com seus respectivos pesos está apresentada na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores de pesos obtidos na separação de PC 1 x PC 2.

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
Formaldeído	0,0156	0,296	0,311
5-HMF	-0,0553	0,413	0,358
Acetaldeído	0,431	0,367	***0,798***
Isobutiral/Butiral	-0,0125	-0,162	-0,174
Benzaldeído	0,208	-0,328	-0,121
Isovaleraldeido	0,206	0,187	0,393
Valeraldeído	0,387	0,317	***0,703***
Isoamílico	0,515	-0,128	0,387
Metanol	0,119	-0,297	-0,178
Propanol	0,175	-0,236	-0,0613
Isobutanol	0,461	-0,331	0,129
Butanol	0,231	0,261	0,493

O gráfico de pesos para esta separação está apresentado na Figura 39. Observamos que existe uma disposição diferente da observada na Figura 37. Este fato seria uma explicação para a diferença observada entre os gráficos de escores entre PC 1 x PC 2 e PC 1 e PC 3.

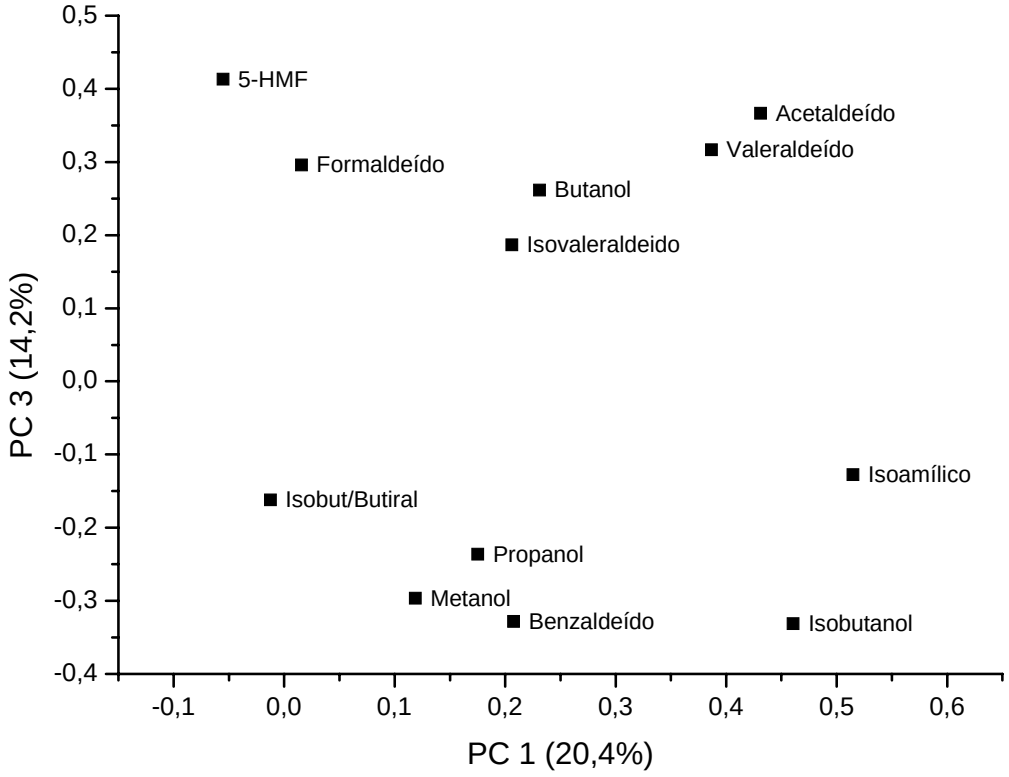


Figura 39 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 3 obtido para a análise de PCA.

2º Separação:

Nesta tentativa de separação, selecionamos um número menor de discriminantes químicos (quatro no total) e três grupos de amostras. A porcentagem de similaridade obtida foi de 16,6% para a análise de HCA.

Os parâmetros utilizados na análise de HCA foram: pré-processamento = autoescalado, cálculo da distância = euclidiana, técnica de agrupamento = incremento.

A Figura 40 apresenta o dendrograma de similaridade obtido na análise de HCA. Os três grupos possuem, respectivamente, 13 amostras (grupo vermelho), 34 amostras (grupo azul) e 60 amostras (grupo verde).

Estes três grupos obtidos na análise de HCA foram transferidos para a análise de PCA com o intuito de observarmos os agrupamentos que seriam formados.

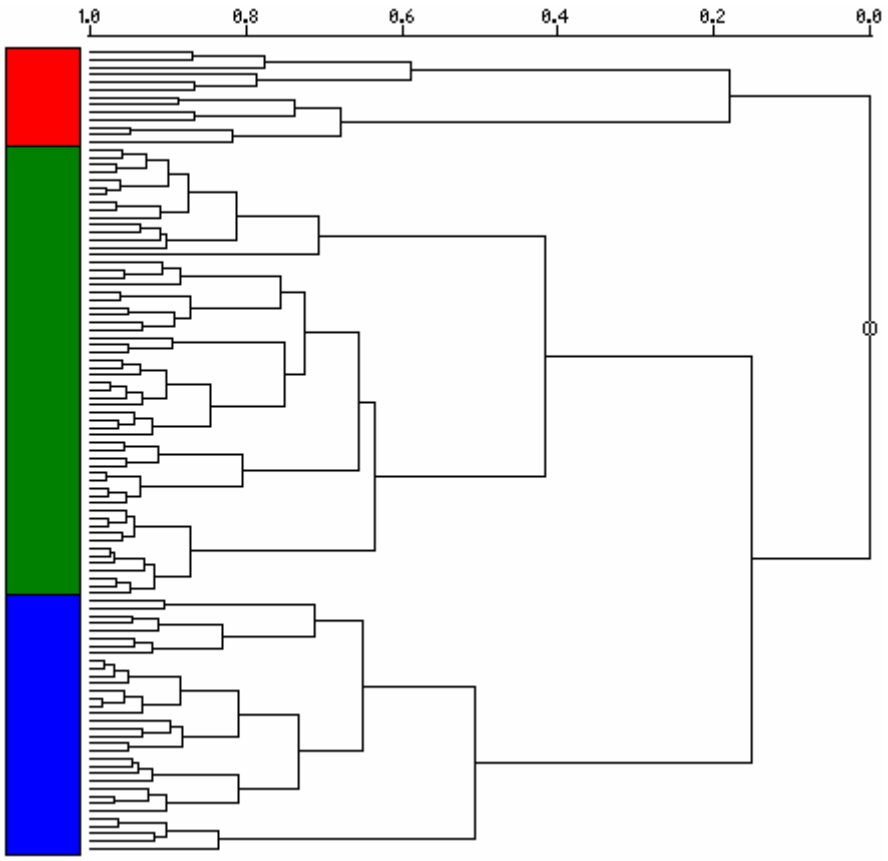


Figura 40 – Dendrograma com três grupos de amostras de aguardente (grupo azul – 34 amostras, grupo verde – 60 amostras e grupo vermelho – 13 amostras).

Nas análises de PCA os dados foram normalizados antes de realizarmos a análise.

A Figura 40 apresenta o gráfico de escores obtido na análise de PCA. Observamos a formação de três grupos representados nas mesmas cores das utilizadas na análise de HCA. Estes grupos são compostos pelas mesmas amostras dos respectivos grupos da análise de HCA.

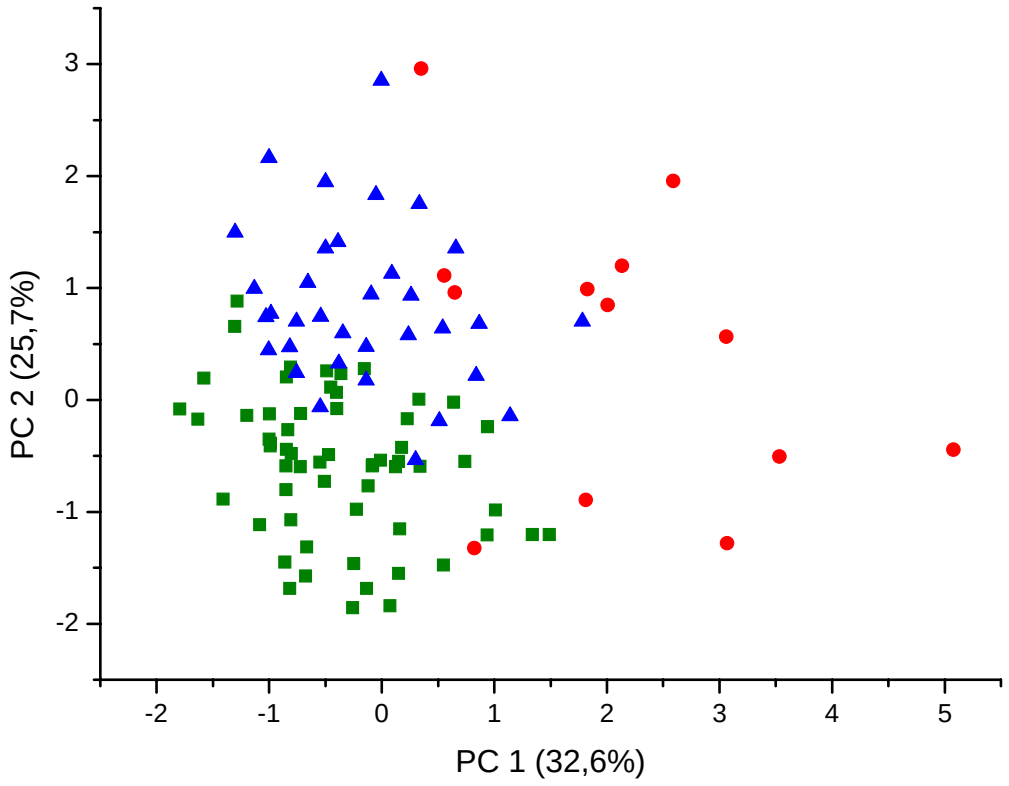


Figura 41 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (grupo azul – 34 amostras, grupo verde – 60 amostras e grupo vermelho – 13 amostras).

A soma das três primeiras componentes principais apresentou uma porcentagem de explicação de 81,9% (PC 1 = 32,6%, PC 2 = 25,7% e PC 3 = 23,6%). Este valor obtido é superior ao obtido para a análise de PCA quando consideramos dois grupos (1º separação - Figuras 35 e 36), o que demonstra que os discriminantes utilizados nesta separação são mais eficazes no agrupamento das amostras do que na outra 1º separação (49,8%).

A Figura 42 apresenta o gráfico de pesos dos discriminantes químicos utilizados nesta separação.

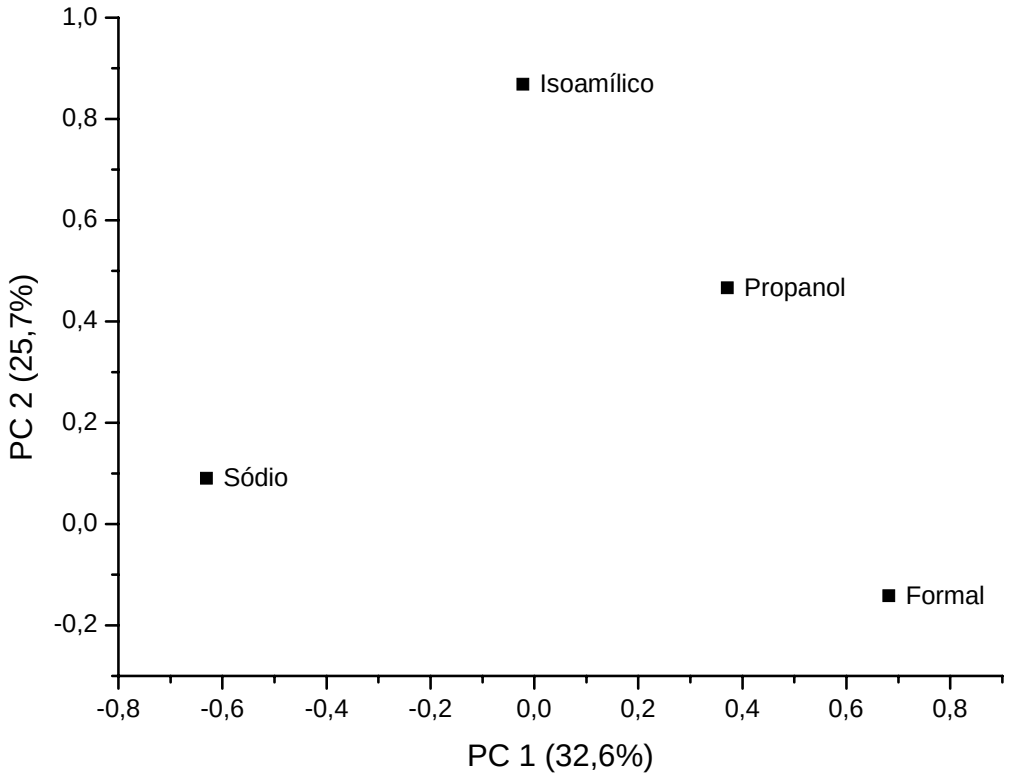


Figura 42 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA.

Os pesos de cada discriminante químico estão apresentados na Tabela 20. Observamos que os dois discriminantes mais importantes nesta separação foram o álcool isoamílico (0,891) e o propanol (0,837).

Tabela 20 – Valores de pesos obtidos na análise de PCA (PC 1 x PC 2).

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
Formaldeído	0,682	-0,142	0,823
Sódio	-0,630	0,0903	0,721
Álcool Isoamílico	-0,0222	0,868	***0,891***
Propanol	0,371	0,466	***0,837***

3º Separação:

A análise de HCA (Figura 43) apresentou a separação em três grupos de amostras de aguardente. O grupo representado pela cor vermelha possui 36 amostras, o grupo representado pela cor azul possui 40 amostras e o grupo representado pela cor verde possui 31 amostras.

Os parâmetros utilizados na análise de HCA foram: pré-processamento = autoescalonamento, cálculo da distância = euclidiana, técnica de agrupamento = incremento.

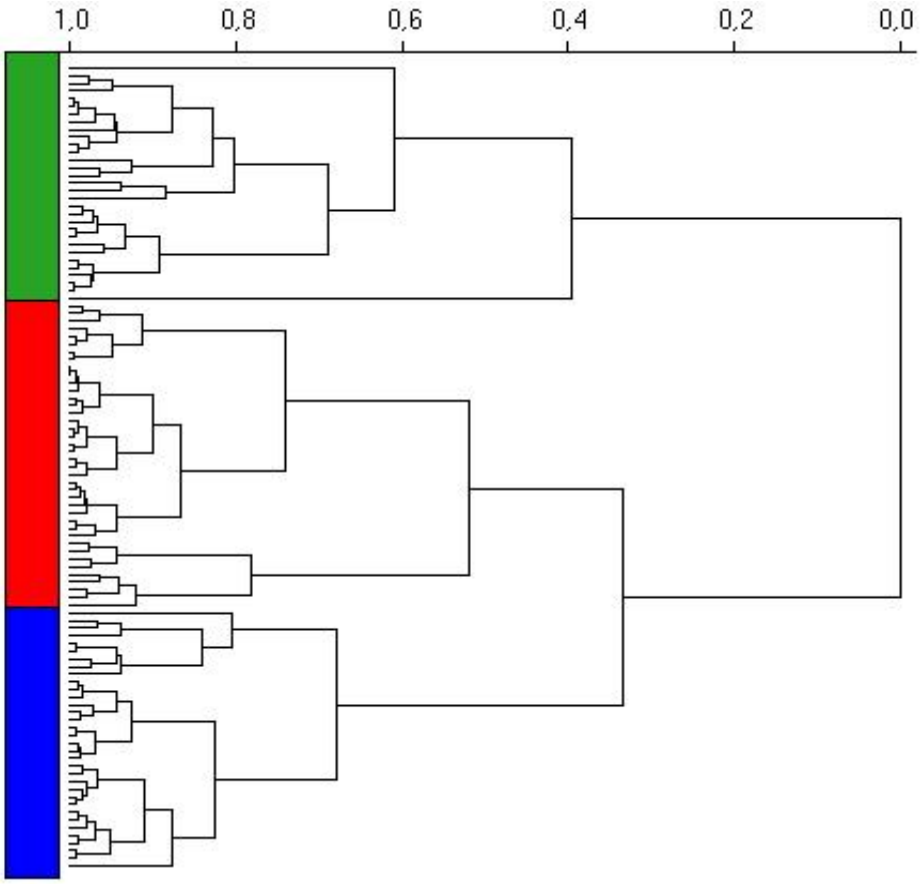


Figura 43 – Dendrograma com três grupos de amostras de aguardente (grupo azul – 40 amostras, grupo verde – 31 amostras e grupo vermelho – 36 amostras).

Os discriminadores químicos utilizados nesta análise foram os íons metálicos de cobre, ferro e sódio.

Estes três grupos obtidos na análise de HCA foram transferidos para a análise de PCA com o intuito de observarmos os agrupamentos que seriam formados. Nas análises de PCA os dados foram normalizados antes de realizarmos a análise.

A Figura 44 apresenta o gráfico de escores obtido na análise de PCA. Observamos a formação de três grupos representados nas mesmas cores das utilizadas na análise de HCA. Estes grupos são formados pelas amostras que compõem os respectivos grupos da análise de HCA.

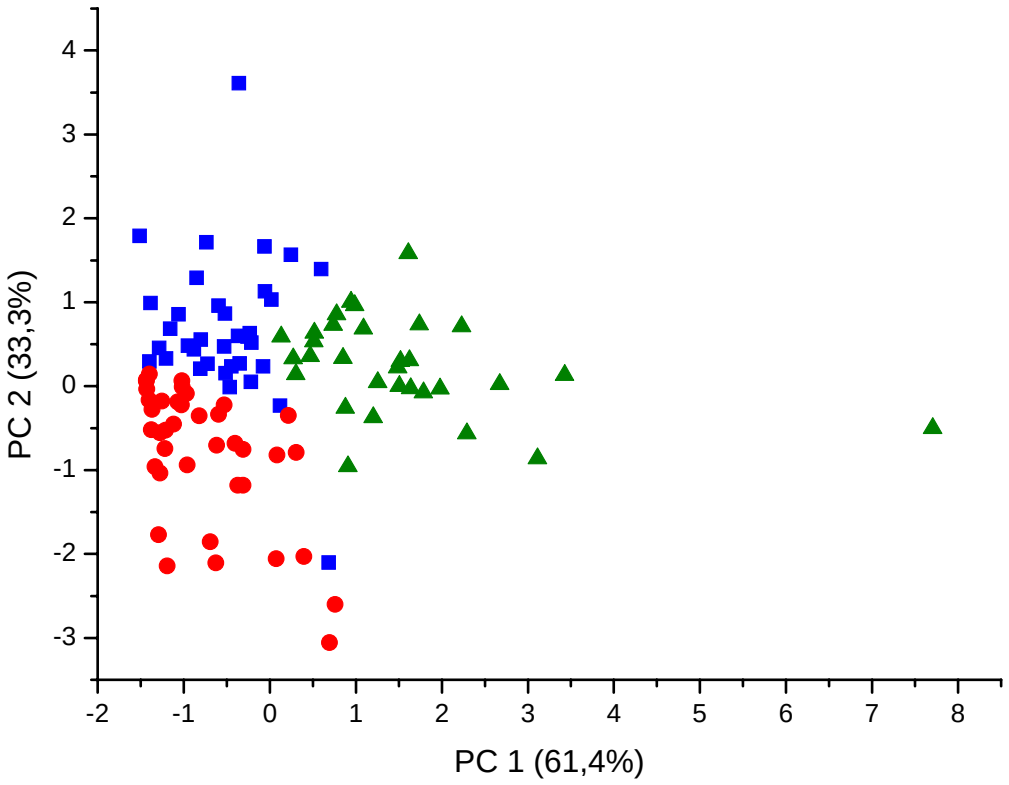


Figura 44 – Gráfico de escores entre PC 1 e PC 2 obtido na análise de PCA (grupo azul – 40 amostras, grupo verde – 31 amostras e grupo vermelho – 36 amostras).

A soma das duas componentes principais (PC 1 e PC 2) apresentou uma porcentagem de explicação de 94,7% (PC 1 = 61,4% e PC 2 = 33,3%). Esta separação foi considerada como a melhor entre as quatro separações obtidas, pois obteve a melhor explicação do banco de resultados analíticos (94,7%) sendo superior a todos outros obtidos (35,6% e 58,3%). Portanto, os resultados demonstram que os íons metálicos apresentam uma elevada importância por estarem diretamente relacionados com os fatores pedoclimáticos (solo, clima, água utilizada no processo) quando realizamos o agrupamento das aguardentes do Estado de São Paulo. Os outros compostos orgânicos devem estar mais relacionados com o processo de fermentação e destilação.

A Figura 45 apresenta o gráfico de pesos dos discriminantes químicos utilizados nesta separação.

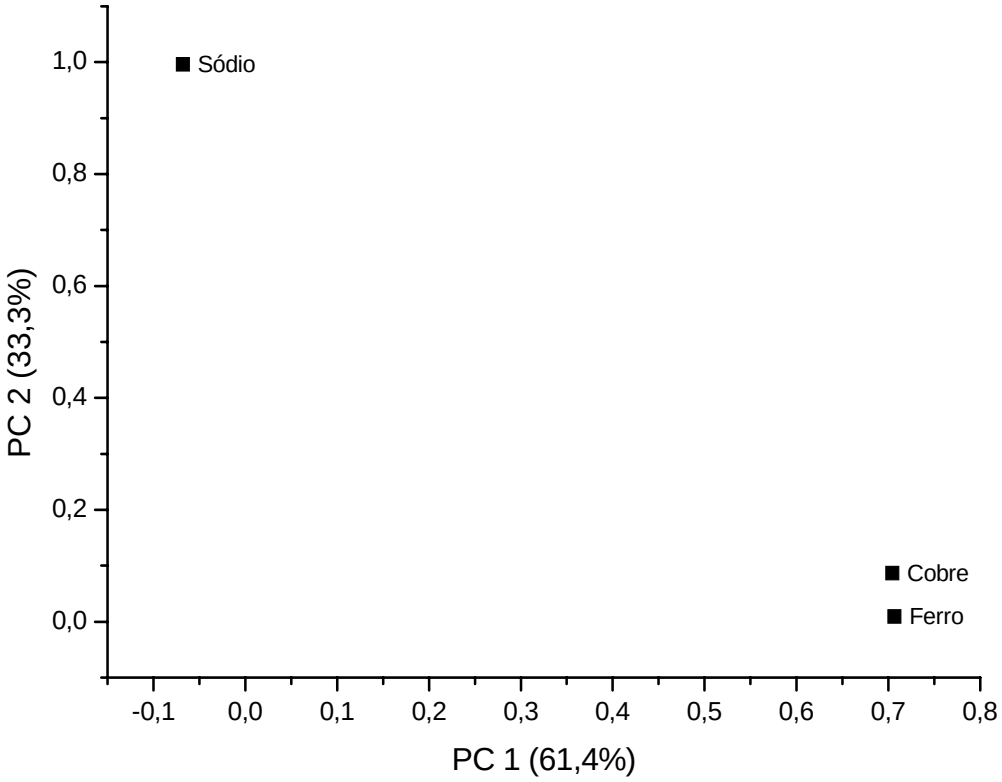


Figura 45 – Gráfico de pesos entre PC 1 e PC 2 obtido para a análise de PCA.

Os pesos de cada discriminante químico estão apresentados na Tabela 21. Observamos que os dois discriminantes mais importantes nesta separação foram o sódio (1,06) e o cobre (0,791).

Tabela 21 – Valores de pesos obtidos na análise de PCA (PC 1 x PC 2).

Compostos	PC 1	PC 2	PC 1 + PC 2
Sódio	-0,0679	0,996	***1,06***
Cobre	0,704	0,0866	***0,791***
Ferro	0,707	0,00950	0,716

4.5. Distribuição geográfica das aguardentes do Estado de São Paulo

1º Separação:

Após a realização das análises de HCA e de PCA (1º separação) os dois grupos (vermelho e azul) compostos pelas amostras produzidas no Estado de São Paulo foram transpostos para o mapa do Estado de São Paulo, com o intuito de observamos qual seria o comportamento destes dois grupos com relação a disposição geográfica das cidades no mapa, ou seja, se os grupos de amostras observado na análise quimiométrica seriam grupos de cidades do Estado de São Paulo.

Foram utilizados variáveis como a altitude de cada cidade e análise isotópica (^{13}C) de cada amostra. Essas variáveis não auxiliaram no agrupamento das amostras; portanto, não serão reportados resultados utilizando estas variáveis.

A Figura 46 apresenta o resultado obtido quando consideramos a primeira separação (os grupos vermelho e azul são compostos rigorosamente pelas mesmas amostras nas análise de PCA e HCA).

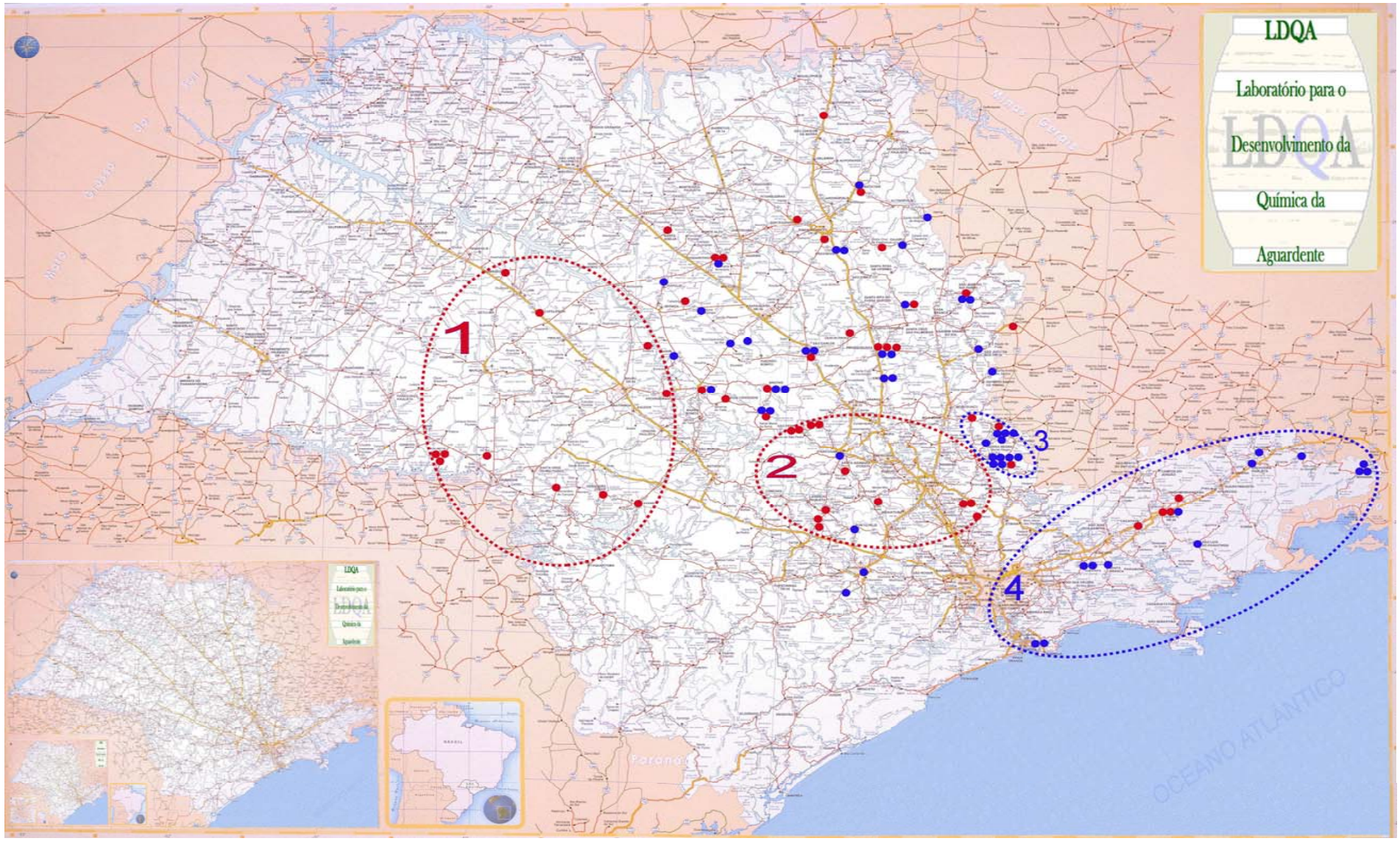


Figura 46 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a primeira análise de HCA e PCA.

Observamos que algumas regiões apresentam uma maior quantidade de um grupo específico. O grupo 1 é composto somente por amostras do grupo vermelho, enquanto que nos grupos 2, 3, e 4 observamos que existe uma predominância de um grupo específico, sendo que no grupo 2 a predominância é das amostras do grupo vermelho e nos grupos 3 e 4 existe a predominância das amostras do grupo azul.

Nas outras regiões do mapa onde existem amostras, estas se encontram misturadas, não caracterizando um grupo específico.

2º Separação:

A segunda separação também foi correlacionada com o mapa do Estado de São Paulo para verificar a existência ou não de grupos de aguardentes com características regionais.

A Figura 47 apresenta o mapa do Estado de São Paulo com a transposição dos grupos quimiométricos em pontos coloridos no gráfico. Observamos que existem apenas dois grupos destacados com uma elipse verde (Figura 47). Estes dois grupos apresentam uma predominância das amostras do grupo verde (obtido nas análises de PCA e HCA).

Nas outras regiões do estado não observamos nenhuma predominância de outra cor (vermelho, verde ou azul), sendo que as amostras em geral se encontram espalhadas pelo mapa.

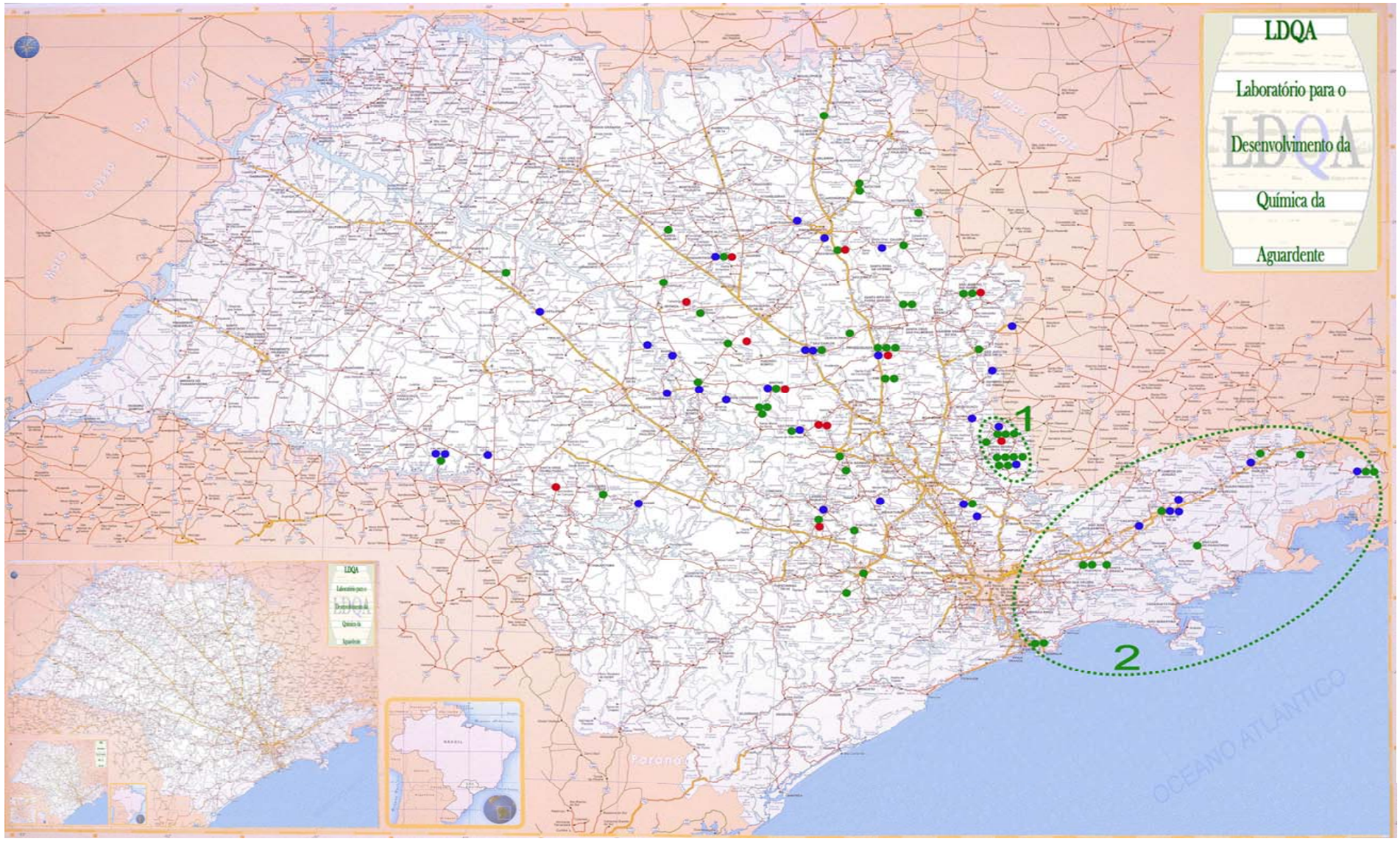


Figura 47 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a segunda análise de HCA e PCA.

3º Separação:

A Figura 48 apresenta o resultado obtido quando consideramos a terceira separação (os grupos vermelho, verde e azul são compostos rigorosamente pelas mesmas amostras nas análise de PCA e HCA).

Observamos que algumas regiões apresentam uma maior quantidade de um grupo específico (Figura 48). O grupo 1 é composto predominantemente por amostras dos grupos vermelho e verde, sendo que não observamos a presença de amostras do grupo azul nesta região. No grupo 2 observamos a predominância de amostras do grupo vermelho. Nos grupos 3 e 4 observamos a predominância de amostras do grupo azul em relação aos outros grupos.

Nas outras regiões do mapa onde existem amostras, estas se encontram misturadas, não caracterizando um grupo específico.

Entretanto, em nenhuma das separações encontramos regiões onde exista a presença de características de apenas um grupo quimiométrico.

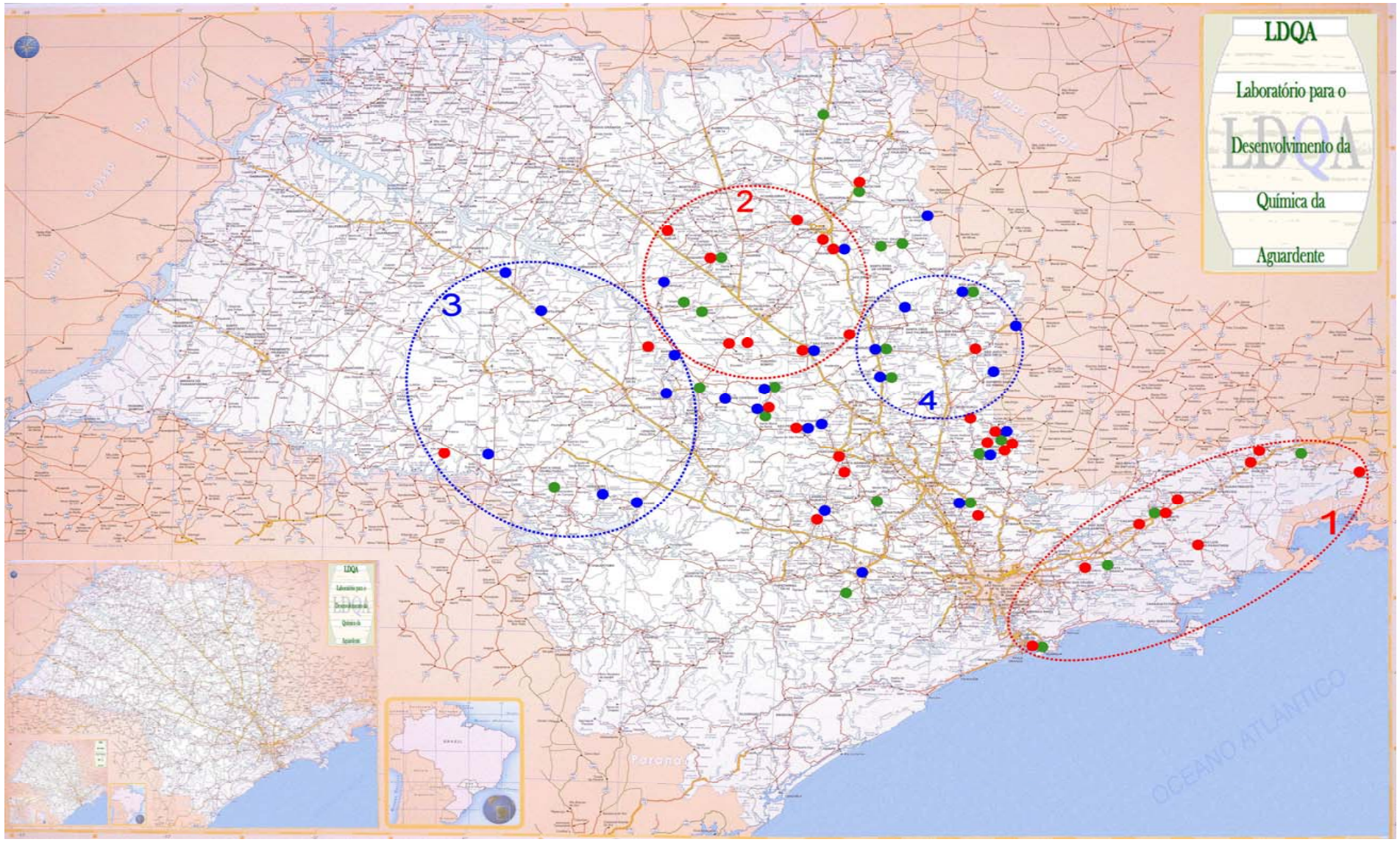


Figura 48 – Mapa do Estado de São Paulo destacando-se alguns grupos relacionados com a terceira análise de HCA e PCA.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise exploratória realizada considerando dois grupos de amostras de aguardentes (destiladas em alambiques de cobre típico e destiladas em colunas típicas) apresentou resultados interessantes.

A análise de componentes principais (PCA) apresentou uma explicação de 65,0% da variância dos dados originais, considerando as três primeiras componentes principais (PC 1, PC 2 e PC 3) e benzaldeído, carbamato de etila, formaldeído, 5-HMF, ácido acético e propionaldeído como discriminantes químicos. Esta análise apresentou o carbamato de etila e o benzaldeído como principais compostos no agrupamento das amostras destiladas em coluna.

A análise de fatores (FA) apresentou resultados semelhantes à análise de PCA. Considerando os três primeiro fatores, a porcentagem de explicação foi de 65,4%. Os discriminantes químicos foram os mesmos da análise de PCA.

A regressão dos mínimos quadrados parciais apresentou uma separação satisfatória para estes dois grupos de aguardentes considerados. As quatro primeiras componentes apresentaram uma explicação da variância do banco de dados original de 65,6 %. Os discriminantes utilizados foram o cobre, DMS, 5-HMF, formaldeído, butanol, carbamato de etila e benzaldeído, sendo que os dois últimos foram os principais compostos no agrupamento das amostras destiladas em coluna.

Na elaboração de um modelo para predição de novas amostras, as análises discriminantes linear, quadrática e canônica apresentaram resultados

satisfatórios, tanto na criação do modelo quanto na predição da classe de amostras desconhecidas.

Na CDA o modelo possui uma porcentagem de acerto de 97,6% e no teste de amostras desconhecidas o modelo acertou 97,0% destas. Os discriminantes utilizados nesta separação foram: formaldeído, 5-hidroxi-metil-furfuraldeído, acetaldeído, furfuraldeído, crotonaldeído, isobutiraldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, 2,3-butanodiona monoxima, ciclopentanona, acetofenona, propionaldeído, cobre, ferro, metanol, propanol, isobutanol, butanol-2, butanol-1, isoamílico, carbamato de etila, acetato de etila e dimetilsulfeto.

Na LDA a porcentagem obtida no modelo foi de 95,1% após a validação cruzada, e este modelo acertou a classe de 93,9% das amostras. Os discriminantes desta separação foram: acetaldeído, carbamato de etila, DMS, isobutanol, propionaldeído, cobre, acetato de etila e benzaldeído.

A QDA apresentou um modelo com porcentagem de acerto de 90,2% após a validação cruzada e acertou 93,9% das amostras teste. Os discriminantes desta separação foram: acetaldeído, carbamato de etila, DMS, isobutanol, cobre, benzaldeído, ácido acético, crotonaldeído, 5-HMF e formaldeído.

A aplicação da análise multivariada com a intenção de separarmos as aguardentes em três grupos (alambiques típicos, mistos e colunas típicas) demonstrou que as amostras de alambiques típicos e mistos se sobrepõem, separando-se das amostras de coluna típicas. Os resultados das análises de PCA (72,3% nas três primeiras componentes), FA (84,9% nos quatro primeiros fatores) e PLS (50,0% nas três primeiras componentes) comprovam este fato.

Assim, os resultados obtidos indicam que utilizando as análises discriminantes (LDA, QDA e CDA), pode-se efetuar a predição do processo de destilação (alambique ou coluna) com uma porcentagem de acerto superior a 90,0%.

Com relação à composição química e origem geográfica das amostras do Estado de São Paulo, observamos que existe uma tendência ao agrupamento destas amostras em regiões, mas outros fatores como altitude, clima e variação da espécie da cana, devem ser levados em consideração para que talvez seja obtida uma distinção regional mais clara entre grupos de aguardentes.

Com relação às aguardentes do Estado de São Paulo observamos que foi possível classificar estas em grupos, considerando as análises químicas, mas ainda não é possível correlacionar estes grupos com o mapa do Estado de São Paulo. Talvez a utilização de outras variáveis (entre elas as pedoclimáticas) possa auxiliar na tipificação da aguardente paulista.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GER@NOTÍCIA. Cachaça: APLS aumentam lucros e geram empregos. Disponível em: <http://www.geranegocio.com.br/html/geral/vernoticia1.asp?area=20&id_noticia=53>. Acesso em: 28 jun. 2006.

2. CACHAÇA & CIA. País quer ter o direito sobre o nome de sua famosa bebida. Disponível em: <http://www.cachaca.com/FrmNYT.html>. Acesso em: 28 jun. 2006.

3. SILVA, A. A.; RECHE, R. V.; GALINARO, C. A.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. A Qualidade da Aguardente Brasileira: Novos Padrões de Qualidade para a Certificação da Cachaça Brasileira. **Engarrafador Moderno**, v. 131, p. 18-22, 2005.

4. BRASIL. Decreto, 4.072 de 03 de janeiro de 2002. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 jan. 2002. Seção 1, p. 50.

5. BRASIL. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Dispõe sobre Regulamento Técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Seção 1, p. 30 .

6. MAIA, A. B. Componentes Secundários da Aguardente. **Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil**, v. 12, n. 6, p. 29-34, 1994.

7. RECHE, R. V.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Distinção entre rum e cachaça. Um passo na direção da tipificação da cachaça. **Engarrafador Moderno**, v. 119, p. 26-30, 2004.

8. ARVANITOYANNIS, I. S.; KATSOTA, M. N.; PSARRA, E. P.; SOUFLEROS, E. H.; KALLITHRAKA, S. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 321-336, 1999.

9. FERREIRA, V.; FERNÁNDEZ, P.; CACHO, J. F. A Study of Factors Affecting Wine Volatile Composition and its Application in Discriminant Analysis. **Lebensmittel – Wissenschaft and Technologie**, v. 29, p. 251-259, 1996.

10. SCHREIER, P.; REINER, L. Characterization and Differentiation of Grape Brandies by Multiple Discriminant Analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 30, p. 319-327, 1979.

11. MORET, I.; SCARPONI, G.; CESCON, P. Aroma Components as Discriminating Parameters in the Chemometric Classification of Venetian White Wines. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 35, p. 1004-1011, 1984.

12. ETIÉVANT, P.; SCHLICH, P. Varietal and Gegraphic Classification of French Red Wines in Terms of Major Acids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 46, p. 421-438, 1989.

13. MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. Â. In: VENTURINI-FILHO, W. G. **Tecnologia de Bebidas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. cap. 20, p. 481-524.

14. MARTIN, G. J.; MAZURE, M.; JOUITTEAU, C.; MARTIN, Y.-L.; AGUILE L., ALLAIN P. Characterization of the Geographic Origin of Bordeaux Wines by a Combined Use of Isotopic and Trace Element Measurements. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 50, n. 4, p. 409-417, 1999.

15. ALMEIDA-LIMA, Urgel. **Aguardente: Fabricação em Pequenas Destilarias**. Piracicaba: FEALQ, 1999. p. 13-109.

16. CARDOSO, D. R.; NASCIMENTO, R. F.; 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.

17. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira. **Aldeídos, Ácidos e Compostos Sulfurados em Aguardente de Cana-de-Açúcar.** 1997.130 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

18. CARDOSO, D. R.; ANDRADE-SOBRINHO, L, G.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. A Rapid and sensitive method for dimethylsulphide analysis in Brazilian sugar cane spirits and other distilled beverages. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 277-281, 2004.

19. LIMA-NETO, B. S.; BEZERRA, C.W.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. R.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. Cobre em Aguardentes Brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, v. 17, n. 3, p. 220-223, 1994.

20. 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.

21. ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) catalysis in cyanide conversion into Ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2819-2824, 2001.

22. NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Determination of acids in brazilian sugar cane spirits and other alcoholic beverages by HRGC – SPE. **Chromatographia**, v. 48, p. 751-757, 1998.

23. NOVAES, F. V. Cachaça de Alambique x Aguardente “Industrial”. **Engarrafador Moderno**, v. 72, p. 46-49, 2000.

24. CARDOSO, D. R.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LEITE-NETO, A. F.; RECHE, R. V.; ISIQUE, W. D.; FERREIRA, M. M. C.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Comparison between Cachaça and Rum using Pattern Recognition Methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3429-3433, 2004.

25. HÉBERBER, K.; CSOMÓS, E.; SIMON-SARKADI, L. Principal Component and Linear Discriminant Analyses of Free Amino Acids and Biogenic Amines in Hungarian Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 27, p. 8055-8060, 2003.

26. MALKAVAARA, P. Chemometrics: An important tool for the modern chemist, an example from wood-processing chemistry. **Journal of Chemical Information and Computer Science**, v. 40, n. 2, p. 438-441, 2000.

27. HERNANDEZ-ORTE, P.; CACHO, J. F.; FERREIRA, V. Relationship between Varietal Amino Acid Profile of Grapes and Wine Aromatic Composition. Experiments with Model Solutions and Chemometric Stydy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 10, p. 2891-2899, 2002.

28. NATERA, R.; CASTRO, R.; GARCÍA-MORENO, M. V.; HERNÁNDEZ, M. J.; GARCÍA-BARROSO, C. Chemometric Studies of Vinegar from Different Raw Materials and Processes of Production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3345-3351, 2003.

29. LAVINE, B.; WORKMAN, J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 12, p. 4137-4145, 2006.

30. BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

31. LAVINE, B.; WORKMAN, J. J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 91R-97R, 2000.

32. HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1, p. 365-377, 2003.

33. BEHFOROUZ, M.; BOLAN, J. L.; FLYNT, M. S. 2,4-Dinitrophenylhydrazones: A Modified Method for the preparation of These Derivatives and an Explanation of Previous Conflicting Results. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 50, p. 1186-1189, 1985.

34. NASCIMENTO, R. F.; MARQUES, J. C.; LIMA-NETO, B. S.; DE 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 A**, v. 782, n. 1, p. 13-23, 1997.

35. CARDOSO, D. R.; BETTIN, S. M.; RECHE, R. V.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. HPLC-DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhidrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, n. 5, p. 563-573, 2003.

36. LEITE-NETO, Alexandre Ferreira. **Análise quimiométrica de aminoácidos, fenóis simples e íons metálicos em cachaças e runs e sua aplicação como discriminadores químicos**. 2003. 110 f. Tese (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

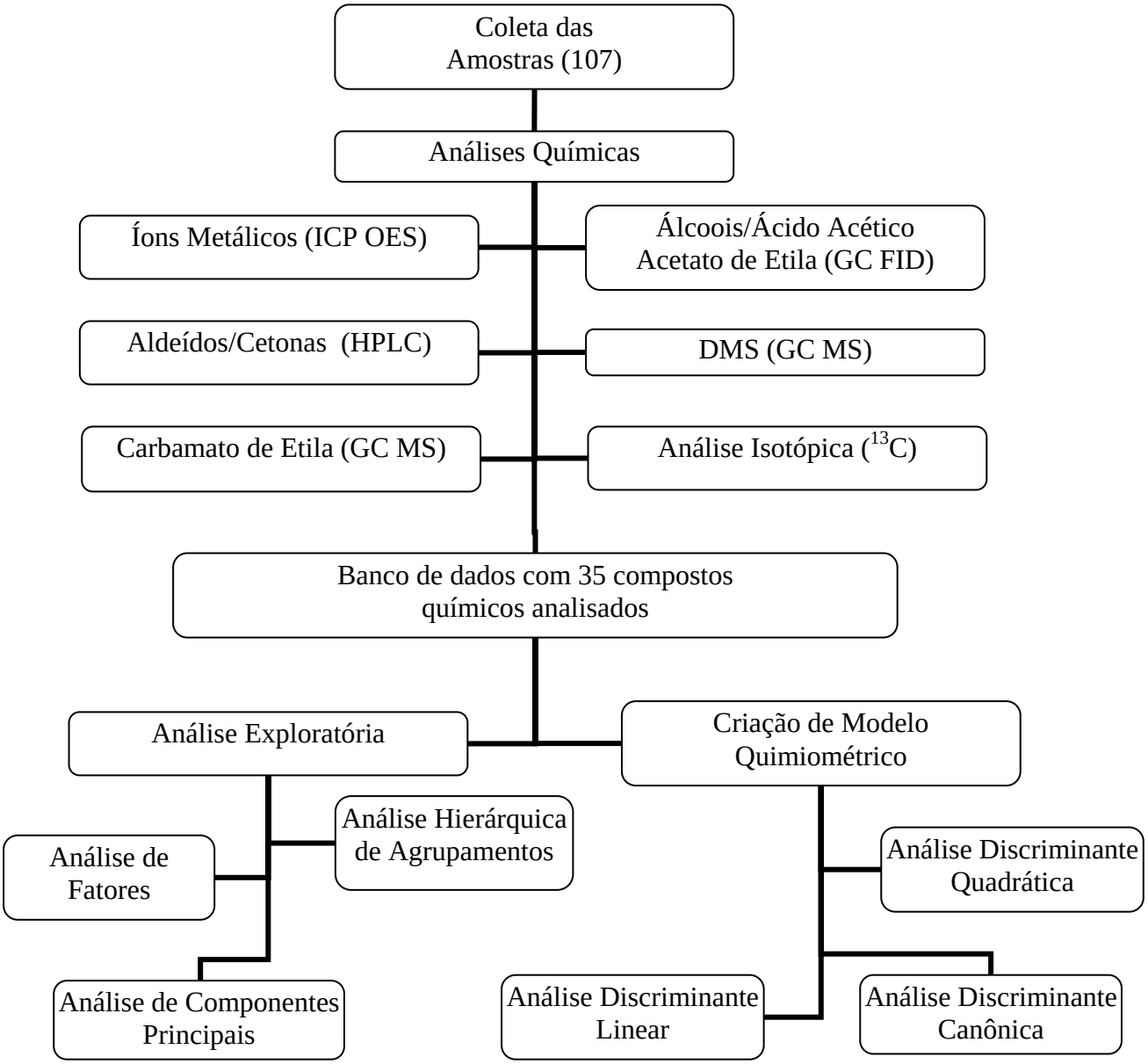
37. NASCIMENTO, R. F.; BEZERRA, C. W. B.; FURUYA, S. M. B.; SCHULTZ, M. S.; POLASTRO, L. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mineral Profile of Brazilian Cachaças and Other International Spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, n. 1, p. 17-25, 1999.

38. ANDRADE-SOBRINHO, Luiz Gualberto. **Sobre a presença de carbamato de etila em destilados**. 2004. 141 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

39. NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; FARIA, J. B.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 735-739, 1998.

40. BOSCOLO, M.; BEZERRA, C. W.; CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and ester in Brazilian sugar cane spirits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 86-90, 2000.

ANEXO I - Fluxograma explicativo desde a coleta das amostras até a análise quimiométrica



ANEXO II - Tipo do destilador das amostras do Estado de São Paulo

Código da Amostra	Tipo do Destilador
1	Coluna de Aço Inoxidável
2	Alambique Cobre
3	Alambique Cobre
4	Coluna de Aço Inoxidável
5	Coluna de Aço Inoxidável
6	Coluna de Aço Inoxidável
7	Coluna de Aço Inoxidável
8	Coluna de Aço Inoxidável
9	Coluna de Aço Inoxidável
10	Alambique Misto
11	Alambique Cobre
12	Alambique Cobre
13	Alambique Cobre
14	Alambique Cobre
15	Coluna de Aço Inoxidável
16	Alambique Cobre
17	Coluna de Aço Inoxidável
18	Coluna de Aço Inoxidável
19	Coluna de Aço Inoxidável
20	Coluna de Aço Inoxidável
21	Alambique Misto
22	Coluna de Aço Inoxidável
23	Alambique Cobre
24	Alambique Misto
25	Alambique Cobre
26	Alambique Cobre
27	Alambique Cobre
28	Alambique Cobre
29	Alambique Misto
30	Alambique Cobre
31	Alambique Misto
32	Alambique Misto
33	Alambique Cobre
34	Alambique Cobre
35	Alambique Cobre
36	Alambique Misto
37	Alambique Cobre
38	Alambique Cobre
39	Alambique Cobre
40	Alambique Cobre
41	Alambique Cobre
42	Alambique Cobre
43	Alambique Cobre
44	Alambique Cobre
45	Alambique Cobre
46	Alambique Cobre

ANEXO II - Continuação

Código da Amostra	Tipo do Destilador
47	Alambique Cobre
48	Alambique Cobre
49	Alambique Cobre
50	Alambique Cobre
51	Alambique Cobre
52	Alambique Cobre
53	Alambique Cobre
54	Alambique Misto
55	Alambique Misto
56	Alambique Misto
57	Coluna de Aço Inoxidável
58	Alambique Misto
59	Coluna de Aço Inoxidável
60	Coluna de Aço Inoxidável
61	Alambique Misto
62	Alambique Misto
63	Alambique Cobre
64	Alambique Misto
65	Alambique Cobre
66	Coluna de Aço Inoxidável
67	Alambique Cobre
68	Alambique Cobre
69	Alambique Cobre
70	Alambique Cobre
71	Alambique Cobre
72	Coluna de Aço Inoxidável
73	Coluna de Aço Inoxidável
74	Coluna de Aço Inoxidável
75	Coluna de Aço Inoxidável
76	Coluna de Aço Inoxidável
77	Coluna de Aço Inoxidável
78	Alambique Misto
79	Alambique Cobre
80	Alambique Cobre
81	Alambique Cobre
82	Alambique Cobre
83	Alambique Misto
84	Alambique Misto
85	Alambique Cobre
86	Alambique Cobre
87	Alambique Misto
88	Alambique Misto
89	Alambique Misto
90	Alambique Cobre
91	Alambique Misto
92	Alambique Misto
93	Coluna de Aço Inoxidável
94	Coluna de Aço Inoxidável

ANEXO II - Continuação

Código da Amostra	Tipo do Destilador
95	Coluna de Aço Inoxidável
96	Alambique Cobre
97	Alambique Cobre
98	Alambique Misto
99	Alambique Cobre
100	Alambique Cobre
101	Alambique Cobre
102	Alambique Misto
103	Alambique Misto
104	Alambique Cobre
105	Alambique Cobre
106	Coluna de Aço Inoxidável
107	Alambique Cobre

ANEXO III - Aldeídos e Cetonas (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo

Amostras	Formaldeído	5-HMF	Acetaldeído	Propionaldeído	2,3-Butanodiona Monox.	Furfural
1	3,00E-03	0,272	1,32	a	a	a
2	7,00E-03	0,254	2,95	a	a	a
3	0,0100	0,0620	1,41	a	a	a
4	0,0250	0,0980	1,31	a	0,0240	4,00E-03
5	3,00E-03	0,0510	1,51	a	a	a
6	8,00E-03	0,0490	1,41	a	a	a
7	8,00E-03	0,0790	3,65	a	a	a
8	6,00E-03	0,0940	2,78	a	0,164	0,103
9	0,0100	a	6,19	a	a	a
10	a	0,0760	1,66	a	a	a
11	a	a	0,954	a	0,0900	0,0520
12	0,0110	0,536	0,430	a	2,00E-03	2,00E-03
13	a	a	1,37	a	a	a
14	4,00E-03	0,297	0,164	a	a	a
15	7,00E-03	a	1,99	a	a	a
16	3,00E-03	0,104	0,879	a	2,00E-03	2,00E-03
17	8,00E-03	0,0660	2,17	a	a	a
18	4,00E-03	a	3,21	a	a	a
19	6,00E-03	0,748	12,4	a	a	a
20	2,00E-03	0,425	3,65	a	a	a
21	8,00E-03	0,0720	0,355	a	a	a
22	3,00E-03	a	3,43	a	a	a
23	6,00E-03	0,0690	3,99	a	8,59E-01	0,118
24	3,00E-03	0,0810	1,82	a	a	a
25	8,00E-03	0,134	7,02	0,0170	a	a
26	4,00E-03	0,0950	1,77	a	a	a
27	7,00E-03	0,0740	0,456	a	a	a
28	a	0,118	0,850	a	a	a
29	2,00E-03	0,0850	0,799	0,0190	a	a
30	0,0190	0,718	1,47	a	0,110	0,0640
31	0,0110	a	0,709	a	a	a
32	4,00E-03	0,380	1,80	a	a	a
33	6,00E-03	0,0870	4,09	5,10E-02	a	a
34	9,00E-03	0,0740	0,535	a	a	a
35	4,00E-03	0,111	0,561	a	a	a
36	0,0210	0,372	6,98	a	a	a
37	3,00E-03	0,432	0,506	0,0560	0,628	0,0650
38	3,00E-03	0,0980	0,505	a	a	a
39	2,00E-03	0,120	4,18	a	a	a
40	0,0110	0,781	8,27	0,0160	a	a
41	0,0180	1,53	3,38	a	a	a
42	3,00E-03	0,273	0,859	a	a	a
43	0,0110	0,607	0,471	a	2,00E-03	2,00E-03
44	3,00E-03	0,200	0,909	a	a	a
45	8,00E-03	0,151	7,86	a	a	a
46	3,00E-03	0,147	1,60	a	a	a
47	2,00E-03	0,0710	0,683	a	a	a

ANEXO III - Continuação

Amostras	Formaldeído	5-HMF	Acetaldeído	Propionaldeído	2,3-Butanodiona Monox.	Furfural
48	2,00E-03	0,131	1,44	a	a	a
49	4,00E-03	0,0810	1,03	a	a	a
50	4,00E-03	2,00E-03	0,317	a	a	a
51	0,0110	0,850	0,472	a	a	a
52	0,0190	1,16	2,78	0,0370	a	0,0160
53	5,00E-03	1,34	4,84	a	a	a
54	6,00E-03	0,0910	0,309	a	a	a
55	7,00E-03	0,446	1,89	a	0,105	0,0630
56	a	a	6,78	a	a	a
57	5,00E-03	0,0670	0,733	a	0,104	a
58	3,00E-03	0,0510	0,368	a	0,0350	0,0140
59	7,00E-03	0,0530	0,933	a	0,0350	0,0120
60	a	0,139	0,230	a	a	a
61	a	a	0,235	a	a	a
62	a	0,258	0,181	a	a	a
63	7,00E-03	0,104	1,84	a	a	a
64	2,00E-03	0,0550	0,277	a	a	a
65	4,00E-03	0,0550	2,53	a	a	a
66	2,00E-03	a	1,94	a	a	a
67	0,0330	0,330	1,58	a	0,0400	2,00E-03
68	6,00E-03	1,19	0,820	a	a	a
69	a	a	3,17	a	0,0190	a
70	2,00E-03	0,287	0,397	a	a	a
71	6,00E-03	0,115	0,614	a	a	a
72	a	a	0,684	a	0,0300	9,00E-03
73	0,0150	0,142	2,63	a	0,154	6,00E-03
74	3,00E-03	0,110	2,04	a	a	a
75	3,00E-03	0,0470	2,35	a	a	a
76	3,00E-03	0,390	5,85	a	0,0530	0,0260
77	a	0,121	1,27	a	a	a
78	8,00E-03	a	2,32	a	a	a
79	0,0110	a	1,19	a	a	a
80	7,00E-03	0,646	11,4	0,0190	a	a
81	6,00E-03	0,0500	4,82	0,0150	a	a
82	2,00E-03	0,0740	1,55	a	a	a
83	3,00E-03	0,137	0,743	a	a	a
84	8,00E-03	0,538	12,0	a	a	a
85	a	a	2,21	a	a	a
86	6,00E-03	a	1,18	a	0,0670	0,0380
87	5,00E-03	0,138	1,11	a	0,0250	4,00E-03
88	5,00E-03	0,0810	0,602	a	0,0360	0,0150
89	0,0110	2,00E-03	2,04	a	a	a
90	0,0110	0,0530	0,752	a	a	a
91	2,00E-03	2,00E-03	0,409	a	a	a
92	3,00E-03	0,270	0,151	a	a	a
93	5,00E-03	0,824	2,94	0,0260	0,0150	a
94	9,00E-03	0,0660	0,829	a	a	a

ANEXO III - Continuação

Amostras	Formaldeído	5-HMF	Acetaldeído	Propionaldeído	2,3-Butanodiona Monox.	Furfural
95	2,00E-03	0,0940	1,40	a	a	a
96	0,0120	0,209	2,32	a	a	a
97	3,00E-03	0,131	0,724	a	a	a
98	3,00E-03	0,242	3,87	a	a	a
99	3,00E-03	0,0720	1,68	0,0180	a	a
100	7,00E-03	a	7,07	a	a	a
101	a	0,188	2,64	a	a	a
102	2,00E-03	0,0940	11,4	0,0240	a	a
103	8,00E-03	0,121	8,44	a	a	a
104	9,00E-03	0,176	1,86	a	a	a
105	0,0120	0,151	1,26	a	0,0380	0,0140
106	5,00E-03	0,218	8,28	a	a	a
107	0,0210	0,0720	1,01	a	a	a

a = valor menor que 0,001 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO III - Continuação

Amostras	Crotonaldeído	Isobutiral/Butiraldeído	Ciclopentanona	Benzaldeído	Isovaleraldeído
1	a	0,0670	a	0,856	0,0140
2	a	0,0750	a	a	0,0260
3	a	0,0310	a	a	0,0320
4	0,0280	0,0620	a	0,568	0,0290
5	a	0,0250	a	0,134	0,0170
6	a	0,0210	0,0190	0,568	0,0220
7	0,0280	0,0830	a	0,465	0,0340
8	a	0,0730	a	0,568	a
9	a	0,0580	a	0,676	0,0390
10	a	0,0770	a	a	0,0110
11	a	0,0160	a	a	0,0110
12	2,00E-03	0,173	0,0850	2,00E-03	0,0590
13	0,566	0,662	a	a	a
14	a	0,0270	a	a	0,0230
15	a	0,0180	0,0300	0,358	0,0430
16	a	0,0550	2,00E-03	0,105	0,0140
17	a	3,00E-03	a	0,165	0,0150
18	a	8,00E-03	a	0,358	0,0330
19	a	0,0250	a	0,859	0,0780
20	0,0680	0,0180	a	0,467	0,0330
21	a	0,0220	a	0,235	0,0330
22	a	0,0210	0,0260	0,358	0,0520
23	5,32	0,0730	a	0,0580	0,243
24	a	0,0480	a	0,0280	0,0260
25	a	0,0180	a	a	0,0450
26	a	0,0240	a	0,0490	0,0310
27	a	0,0100	a	a	0,0410
28	a	0,0340	a	a	0,0360
29	a	0,0230	a	a	a
30	0,753	0,0580	a	a	0,0630
31	0,0300	0,0500	a	0,305	a
32	a	0,0110	0,0400	0,0210	0,0130
33	a	0,0170	a	2,00E-03	0,0580
34	a	0,0740	a	0,0740	0,0520
35	a	0,0590	a	a	0,0260
36	a	0,0560	a	0,100	0,0800
37	4,17	0,0300	a	a	0,0890
38	a	0,0250	a	a	0,0230
39	a	0,0120	a	a	0,0220
40	a	0,0180	a	a	0,0260
41	a	a	a	a	a
42	a	0,0250	a	a	0,0130
43	a	0,0660	a	2,00E-03	0,0520
44	a	0,0150	a	a	0,0350
45	a	0,0320	a	a	0,0380
46	a	0,0100	a	a	0,0330
47	a	4,00E-03	a	a	0,0180

ANEXO III - Continuação

Amostras	Crotonaldeído	Isobutiral/Butiraldeído	Ciclopentanona	Benzaldeído	Isovaleraldeído
48	a	0,0160	a	a	0,0410
49	a	0,0160	a	a	0,0270
50	a	0,0210	a	a	0,0270
51	a	0,0750	a	2,00E-03	0,0760
52	0,0730	0,156	a	a	0,0580
53	0,205	0,499	a	a	0,0210
54	a	0,0290	a	a	0,0120
55	a	0,0140	a	a	0,0290
56	a	0,0740	a	a	0,0450
57	a	0,0230	a	0,897	0,0170
58	a	0,0800	a	a	0,0140
59	a	0,0320	a	0,354	0,0260
60	a	0,0180	a	0,687	0,107
61	0,0200	0,0780	a	a	0,0260
62	a	0,0300	a	a	0,0420
63	a	0,0510	a	a	0,0740
64	a	0,0130	a	a	0,0230
65	a	0,0470	a	a	0,0490
66	a	0,0260	0,107	0,698	0,0480
67	a	7,00E-03	a	2,00E-03	0,0610
68	a	0,0410	0,0220	0,0310	0,0430
69	a	0,0140	0,0430	a	0,0310
70	a	0,0130	a	a	8,00E-03
71	a	4,00E-03	a	a	0,0260
72	0,0430	0,0380	a	0,958	a
73	0,0810	0,149	a	1,35	0,0390
74	a	0,0130	a	0,875	0,0160
75	0,0480	0,0920	0,0530	1,36	0,0420
76	0,0710	0,152	a	0,414	0,0740
77	a	a	a	0,859	0,0250
78	a	0,0610	a	0,224	0,0180
79	a	0,0680	a	a	0,0110
80	a	0,0310	a	a	0,0790
81	a	0,0160	a	a	0,0160
82	a	0,0540	a	a	0,0350
83	a	0,0330	a	0,0101	0,0480
84	a	a	0,105	0,132	3,00E-03
85	a	0,0120	a	a	0,0370
86	a	0,0540	a	a	0,0380
87	a	0,0960	a	0,132	0,0220
88	a	0,0390	a	a	0,0280
89	a	6,00E-03	a	5,00E-03	0,0260
90	0,0250	0,0640	a	a	0,0220
91	a	0,0320	a	a	9,00E-03
92	a	0,0150	a	a	8,00E-03
93	a	0,0250	a	0,459	0,0710
94	0,0280	0,0350	a	0,690	0,0270

ANEXO III - Continuação

Amostras	Crotonaldeído	Isobutiral/Butiraldeído	Ciclopentanona	Benzaldeído	Isovaleraldeído
95	a	0,0120	a	0,237	0,0240
96	a	a	a	a	0,0300
97	a	0,0280	a	a	0,0450
98	a	0,0360	a	a	0,0380
99	a	0,0260	2,00E-03	a	0,0540
100	a	0,0310	0,117	a	0,0420
101	a	0,0200	a	0,0980	0,0500
102	a	0,0130	a	a	0,0130
103	a	0,0560	a	a	0,177
104	a	0,0290	a	a	0,0350
105	0,0340	0,0280	a	a	0,0340
106	a	0,0130	a	0,85347	0,0390
107	a	0,0180	a	a	0,0460

a = valor menor que 0,002 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO III - Continuação

Amostras	Valeraldeído	Acetofenona	Acetilcetona
1	a	a	a
2	a	a	0,0150
3	a	a	a
4	a	a	a
5	6,00E-03	a	a
6	a	a	a
7	3,00E-03	a	a
8	a	a	a
9	0,0100	a	a
10	a	a	0,0320
11	a	a	a
12	2,00E-03	2,00E-03	0,0620
13	a	a	a
14	a	a	a
15	9,00E-03	a	a
16	2,00E-03	2,00E-03	2,00E-03
17	0,0290	a	a
18	9,00E-03	a	a
19	0,0270	a	a
20	0,0170	a	a
21	a	a	a
22	0,0330	a	0,0140
23	a	2,10E-02	0,100
24	a	a	0,0100
25	0,0110	a	0,0140
26	0,0330	a	a
27	a	0,0140	a
28	a	a	a
29	0,0190	a	a
30	a	0,0190	a
31	0,0370	7,00E-03	a
32	a	a	a
33	2,00E-03	2,00E-03	a
34	a	a	a
35	a	a	a
36	0,0460	a	a
37	0,0150	a	0,0730
38	a	a	0,0280
39	0,0280	a	a
40	0,0160	a	a
41	a	a	a
42	a	a	a
43	2,00E-03	0,100	2,00E-03
44	2,00E-03	a	a
45	0,0160	a	a
46	7,00E-03	a	a
47	a	a	a

ANEXO III - Continuação

Amostras	Valeraldeído	Acetofenona	Acetilcetona
48	a	a	a
49	a	a	a
50	a	2,00E-03	a
51	2,00E-03	2,00E-03	a
52	a	a	0,0440
53	a	a	a
54	a	2,00E-03	a
55	0,0100	a	a
56	0,0250	a	a
57	a	a	a
58	6,00E-03	a	a
59	a	a	0,0160
60	0,0120	a	a
61	a	a	a
62	a	a	0,0240
63	a	a	a
64	a	a	0,0190
65	0,0100	a	a
66	a	a	a
67	2,00E-03	2,00E-03	0,0330
68	a	0,0330	a
69	0,0180	a	a
70	a	a	a
71	a	a	0,0350
72	a	a	a
73	a	a	a
74	0,0240	a	a
75	2,00E-03	a	a
76	a	a	a
77	a	a	a
78	a	a	a
79	a	a	a
80	0,0650	a	a
81	0,0180	a	a
82	a	a	0,0150
83	a	a	0,0360
84	0,0160	a	a
85	a	a	a
86	0	a	a
87	a	a	a
88	a	a	a
89	2,00E-03	2,00E-03	a
90	a	a	0,0140
91	a	a	a
92	4,00E-03	a	a
93	a	2,00E-03	a
94	a	a	a

ANEXO III - Continuação

Amostras	Valeraldeído	Acetofenona	Acetilcetona
95	7,00E-03	a	a
96	a	2,00E-03	a
97	a	a	a
98	0,0280	a	a
99	a	a	a
100	a	a	a
101	a	a	a
102	9,00E-03	a	a
103	7,00E-03	a	a
104	a	a	a
105	a	a	a
106	9,00E-03	a	0,0170
107	a	a	a

a = valor menor que 0,002 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO IV - Íons metálicos (mg.100mL^{-1}) nas amostras do Estado de São Paulo

Amostras	Mn	Al	Na	Ca	Mg	Cu	Sr	Fe	Cd	K
1	c	c	0,0530	0,0520	0,0495	0,553	c	0,0140	c	0,0200
2	c	c	0,0501	0,0523	0,0498	0,0250	c	2,00E-03	c	0,0200
3	c	c	0,0511	0,0430	0,0515	0,440	c	0,0120	c	0,0160
4	c	c	0,0521	0,0270	0,0501	0,209	2,00E-03	6,00E-03	c	0,0260
5	c	0,0260	0,229	0,149	0,0520	0,365	c	0,0160	c	0,110
6	c	0,0210	0,222	0,124	0,0410	0,622	2,00E-03	0,0140	c	0,0180
7	c	0,0260	0,213	0,151	0,0520	0,200	c	7,00E-03	c	0,0330
8	2,00E-03	0,0170	0,180	0,0790	0,0320	0,368	c	0,0120	c	0,0160
9	c	0,0150	0,180	0,0980	0,0330	0,790	c	0,0170	c	0,0140
10	c	0,0170	0,191	0,107	0,0360	0,345	c	8,00E-03	c	0,0280
11	c	0,0210	0,177	0,104	0,0380	0,700	2,00E-03	0,0150	c	0,0240
12	c	0,0170	0,213	0,0830	0,0330	0,740	c	0,0160	c	0,0160
13	c	0,0150	0,239	0,0600	0,0330	0,0260	c	c	c	0,0280
14	c	0,0150	0,196	0,0590	0,0270	0,330	c	7,00E-03	c	0,0220
15	c	0,0180	0,178	0,0490	0,0330	0,393	c	9,00E-03	c	0,0200
16	c	0,0150	0,197	0,0760	0,0300	0,545	c	0,0120	c	0,0260
17	c	0,0130	0,177	0,0740	0,0360	0,260	c	5,00E-03	c	0,0240
18	c	0,0200	0,172	0,151	0,0490	0,200	c	5,00E-03	c	0,0200
19	c	0,0100	0,161	0,0910	0,0180	0,269	c	4,00E-03	c	0,0260
20	c	0,0180	0,139	0,134	0,0400	0,349	c	6,00E-03	c	0,0560
21	c	0,0260	0,157	0,111	0,0420	1,06	3,00E-03	0,0220	c	0,0510
22	c	0,0150	0,168	0,125	0,0350	0,141	c	c	c	0,0280
23	c	0,0240	0,162	0,0860	0,0440	0,423	c	8,00E-03	c	0,0260
24	c	0,0160	0,142	0,0940	0,0290	0,181	2,00E-03	2,00E-03	c	0,0260
25	c	0,0130	0,157	0,0730	0,0290	1,10	2,00E-03	0,0230	c	0,0430
26	c	0,0210	0,141	0,142	0,0510	0,172	c	3,00E-03	c	0,0560
27	c	0,0220	0,126	0,168	0,0450	0,938	c	0,0190	c	0,0330
28	c	0,0160	0,174	0,155	0,0430	0,220	c	4,00E-03	c	0,0620
29	c	0,0410	0,202	0,102	0,0610	0,535	2,00E-03	0,0110	c	0,0180
30	c	0,0160	0,141	0,160	0,0370	1,11	c	0,0220	c	0,0350
31	c	0,0190	0,154	0,0500	0,0330	0,196	c	3,00E-03	c	0,0140
32	c	0,0100	0,161	0,118	0,0330	0,383	2,00E-03	7,00E-03	c	0,0240
33	2,00E-03	0,0120	0,154	0,199	0,0620	0,525	c	0,0160	c	0,0620
34	c	0,0180	0,138	0,160	0,0400	1,14	c	0,0240	c	0,0360
35	c	0,0190	0,192	0,152	0,0450	0,200	2,00E-03	3,00E-03	c	0,0240
36	c	0,0240	0,144	0,117	0,0370	0,871	c	0,0260	c	0,0200
37	c	0,0120	0,134	0,0700	0,0270	0,249	c	4,00E-03	c	0,0260
38	c	0,0150	0,106	0,0880	0,0350	0,199	c	3,00E-03	c	0,0260
39	c	0,0250	0,151	0,100	0,0430	0,457	2,00E-03	9,00E-03	c	0,0140
40	c	0,0240	0,134	0,105	0,0390	0,323	c	6,00E-03	c	0,0260
41	c	0,0140	0,0210	0,0840	0,0400	0,725	c	0,0150	c	0,0400
42	c	0,0170	0,163	0,111	0,0390	0,713	c	0,0140	c	0,0200
43	c	0,0250	0,192	0,0650	0,0390	0,898	c	0,0180	c	0,0260
44	c	0,0190	0,172	0,0640	0,0360	0,383	c	6,00E-03	c	0,0320
45	c	0,0250	0,177	0,0770	0,0400	1,17	c	0,0230	c	0,0180
46	c	0,0260	0,190	0,201	0,0470	0,903	c	0,0180	c	0,0280
47	c	0,0260	0,177	0,137	0,0390	0,939	c	0,0190	c	0,0220

ANEXO IV - Continuação

Amostras	Mn	Al	Na	Ca	Mg	Cu	Sr	Fe	Cd	K
48	c	0,0180	0,232	0,213	0,0700	0,321	c	6,00E-03	c	0,0970
49	c	0,0150	0,172	0,106	0,0360	0,706	c	0,0150	c	0,0240
50	c	0,0200	0,162	0,138	0,0360	0,650	c	0,0220	c	0,0280
51	c	0,0140	0,174	0,110	0,0290	0,395	c	0,0110	c	0,0340
52	c	0,0160	0,141	0,177	0,0460	1,35	c	0,0330	c	0,0920
53	c	0,0170	0,186	0,153	0,0420	0,819	c	0,0170	c	0,0340
54	c	0,0150	0,177	0,170	0,0400	0,459	c	9,00E-03	c	0,0260
55	c	0,0150	0,139	0,138	0,0480	0,197	c	0,0210	c	0,0700
56	c	0,0150	0,151	0,0710	0,0300	b	c	c	c	0,0240
57	c	0,0130	0,117	0,0550	0,0270	0,384	2,00E-03	7,00E-03	c	0,0660
58	c	0,0180	0,144	0,0530	0,0350	0,104	2,00E-03	c	c	0,0300
59	c	0,0190	0,151	0,0560	0,0350	0,197	c	3,00E-03	c	0,0220
60	c	0,0200	0,147	0,0990	0,0500	0,209	c	3,00E-03	c	0,0640
61	c	0,0260	0,128	0,106	0,0330	0,0130	2,00E-03	c	3,00E-03	0,0200
62	c	0,0140	0,145	0,0910	0,0350	0,0130	c	c	c	0,0320
63	c	0,0220	0,145	0,0940	0,0360	1,00	c	0,0190	c	0,0360
64	c	0,0160	0,0680	0,141	0,0400	0,0120	c	c	c	0,0480
65	c	0,0150	0,184	0,190	0,0490	0,160	2,00E-03	2,00E-03	c	0,0220
66	c	0,0120	0,157	0,121	0,0310	0,317	c	8,00E-03	c	0,0640
67	c	0,0150	b	0,365	0,104	0,533	2,00E-03	0,0180	c	1,29
68	c	0,0150	0,0920	0,0790	0,0340	0,431	2,00E-03	7,00E-03	c	0,0240
69	c	0,0220	0,175	0,160	0,0500	0,647	2,00E-03	0,0100	c	0,0220
70	c	0,0120	0,163	0,184	0,0530	0,311	2,00E-03	5,00E-03	c	0,0400
71	c	0,0170	0,141	0,115	0,0420	1,84	c	0,0330	c	0,0500
72	c	0,0170	0,160	0,172	0,0460	0,0270	c	c	2,00E-03	0,0380
73	c	0,0190	0,162	0,149	0,0480	0,679	c	0,0120	c	0,0360
74	c	7,00E-03	0,107	0,135	0,0470	0,0230	c	c	c	0,0120
75	c	0,0170	0,167	0,164	0,0500	0,0340	c	c	3,00E-03	0,0240
76	c	6,00E-03	0,103	0,127	0,0550	0,0560	c	c	c	0,0200
77	c	0,0210	0,200	0,144	0,0530	0,0750	c	c	c	0,0180
78	c	0,0140	0,149	0,144	0,0400	0,395	2,00E-03	7,00E-03	c	0,0160
79	c	0,0160	0,173	0,205	0,0460	1,40	c	0,0250	c	0,0400
80	c	0,0150	0,130	0,154	0,0430	0,640	2,00E-03	0,0110	c	0,0180
81	c	0,0200	0,159	0,160	0,0480	0,516	2,00E-03	0,0100	c	0,0220
82	c	0,0490	0,130	0,166	0,115	0,141	2,00E-03	2,00E-03	c	0,0140
83	c	0,0480	0,174	0,447	0,116	0,0990	c	c	2,00E-03	0,0280
84	c	0,0130	0,139	1,63	0,0950	1,26	c	0,0240	c	0,0140
85	c	7,00E-03	0,127	0,0520	0,0270	0,120	2,00E-03	c	c	0,0180
86	c	6,00E-03	0,116	0,0910	0,0270	0,104	2,00E-03	c	c	0,0200
87	c	0,0180	0,153	0,105	0,0520	1,05	c	0,0220	c	0,177
88	c	4,00E-03	0,0990	0,0860	0,0210	0,843	c	0,0160	c	0,0140
89	c	6,00E-03	0,0450	0,105	0,0280	0,694	c	0,0150	c	0,0380
90	c	0,0180	0,0990	0,169	0,0220	2,98	c	0,0720	c	0,0320
91	2,00E-03	0,0500	0,140	0,121	0,0640	0,0310	c	c	c	0,0580
92	c	0,0170	0,126	0,119	0,0590	0,0760	c	c	2,00E-03	0,0120
93	c	0,0280	0,0930	0,116	0,0680	0,398	2,00E-03	7,00E-03	c	0,0280
94	c	0,0370	0,115	0,166	0,0900	1,03	c	0,0340	c	0,0680

ANEXO IV - Continuação

Amostras	Mn	Al	Na	Ca	Mg	Cu	Sr	Fe	Cd	K
95	c	0,0690	0,113	0,261	0,131	0,406	2,00E-03	8,00E-03	c	0,0360
96	c	0,0410	0,322	0,344	0,106	0,450	c	0,0110	c	0,324
97	c	0,0570	0,116	0,128	0,118	0,312	c	5,00E-03	c	0,0160
98	c	0,0180	0,108	0,238	0,0900	0,577	2,00E-03	0,0100	c	0,0140
99	c	0,0150	0,0620	0,0910	0,0350	0,273	c	4,00E-03	c	0,0220
100	c	0,0200	0,217	0,211	0,0640	1,18	2,00E-03	0,0220	c	0,0160
101	c	0,0110	0,132	0,163	0,0430	0,867	2,00E-03	0,0160	c	0,0100
102	c	0,0180	0,156	0,183	0,0500	b	c	c	c	0,0240
103	c	0,0100	0,157	0,141	0,0430	b	c	c	3,00E-03	0,0100
104	c	0,0170	0,109	0,138	0,0440	0,641	c	0,0120	c	0,0220
105	2,00E-03	0,0210	0,106	0,226	0,0740	0,386	c	0,0640	c	0,0560
106	c	0,0640	0,198	0,239	0,0990	0,257	c	8,00E-03	c	0,0260
107	c	c	0,210	0,0730	0,0110	1,74	c	2,00E-03	c	0,221

b = valor menor que 0,0100 mg.100mL^{-1};
c = valor menor que 0,002 mg.100mL^{-1};

ANEXO V - Álcoois (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo

Amostras	3-metil-1-butanol	Metanol	Butanol-2	Propanol	Isobutanol	Butanol
1	232	21,8	d	54,5	50,1	0,420
2	189	12,8	d	17,8	21,0	d
3	98,7	11,1	d	10,5	30,7	1,39
4	178	17,3	2,47	44,9	44,2	0,920
5	195	27,6	2,27	84,5	48,2	1,39
6	139	37,0	d	96,2	41,1	0,990
7	122	14,8	d	27,4	26,4	0,500
8	135	5,76	5,81	62,2	37,0	0,990
9	197	20,7	62,0	27,7	40,2	1,52
10	73,8	23,4	16,5	19,9	27,7	0,430
11	205	34,7	d	63,5	68,5	1,73
12	182	32,7	d	12,1	2,39	d
13	113	47,7	96,8	94,8	76,0	0,740
14	262	42,7	d	23,4	4,12	d
15	160	39,7	d	77,9	120	1,07
16	99,7	21,5	d	59,1	28,6	0,690
17	211	20,9	9,42	22,4	28,2	0,880
18	314	15,8	d	210	28,3	0,430
19	309	27,5	d	31,2	53,7	0,490
20	163	30,1	0,600	61,8	45,4	1,28
21	25,1	26,4	d	12,6	6,86	d
22	253	24,5	d	84,5	95,8	d
23	140	21,3	3,93	191	32,3	1,65
24	174	19,1	d	34,8	52,5	0,980
25	123	13,4	d	24,8	31,9	0,560
26	138	23,2	2,44	8,40	48,7	0,440
27	22,9	12,8	20,0	d	9,47	0,310
28	132	16,4	d	40,0	29,2	1,43
29	285	26,6	d	48,9	141	0,550
30	73,7	30,0	16,0	273	19,9	0,630
31	253	17,4	d	16,0	55,9	1,24
32	85,2	27,0	40,5	42,0	3,14	0,710
33	238	33,3	6,91	20,9	62,1	0,490
34	122	17,6	1,11	32,9	23,5	0,590
35	147	26,9	d	31,8	34,2	0,410
36	274	26,8	d	101	37,8	2,37
37	73,7	24,7	2,51	83,6	20,4	1,04
38	127	18,1	5,36	16,4	19,1	0,650
39	190	18,4	d	25,2	61,5	0,580
40	181	20,9	d	66,6	31,9	2,55
41	90,5	17,3	d	44,1	28,8	1,18
42	37,7	17,4	d	8,17	16,7	0,360
43	13,6	24,5	2,35	6,87	2,71	1,06
44	51,4	20,9	d	36,1	20,2	1,15
45	315	24,0	6,55	79,4	64,1	15,2
46	105	23,6	d	46,5	27,1	1,64
47	54,6	19,0	d	22,1	11,8	1,30

ANEXO V - Continuação

Amostras	3-metil-1-butanol	Metanol	Butanol-2	Propanol	Isobutanol	Butanol
48	142	26,6	12,3	27,7	27,6	1,81
49	120	17,9	4,15	12,1	43,9	0,410
50	46,3	22,8	6,59	17,6	15,0	0,830
51	25,5	32,9	26,2	34,5	5,14	0,960
52	84,3	34,0	78,9	75,2	14,4	0,840
53	96,3	38,8	41,4	41,4	36,0	1,09
54	31,3	26,0	d	7,40	11,3	d
55	140	30,8	d	56,8	36,6	0,430
56	119	19,0	14,0	27,8	38,6	1,02
57	110	29,8	23,6	113	88,0	2,70
58	145	21,0	23,6	197	64,2	0,470
59	124	28,2	18,8	97,2	51,4	1,06
60	91,7	20,2	d	17,9	18,2	0,680
61	261	23,6	d	35,6	29,8	0,520
62	7,55	22,5	d	15,3	1,63	1,00
63	102	21,2	d	51,2	30,7	1,59
64	135	21,8	d	17,5	53,4	0,460
65	379	20,9	d	24,1	113	0,500
66	209	13,4	d	29,1	41,8	0,420
67	222	35,3	d	33,6	49,3	1,22
68	42,9	14,7	d	25,0	15,5	0,820
69	211	19,3	d	52,6	46,2	1,16
70	137	16,9	d	11,5	86,6	0,170
71	92,5	19,2	d	66,1	32,5	0,630
72	165	26,8	1,44	48,3	70,9	0,660
73	156	45,1	66,9	202	43,3	1,00
74	297	28,9	0,710	91,5	91,9	1,04
75	201	25,1	10,6	73,4	75,4	0,350
76	228	45,2	60,2	132	166	0,350
77	175	23,8	d	79,1	48,2	0,850
78	241	23,9	d	67,5	82,2	0,830
79	131	26,2	d	41,1	56,7	0,520
80	196	22,0	d	89,7	51,2	3,61
81	193	22,0	d	61,9	78,0	1,35
82	168	14,1	d	36,9	46,0	0,900
83	216	17,4	d	15,7	69,8	0,400
84	72,2	21,6	d	23,5	28,9	0,450
85	346	27,6	d	42,1	109	d
86	71,5	22,8	5,23	138	19,3	0,930
87	66,2	25,2	d	66,5	23,9	0,690
88	60,0	22,2	74,2	291	21,6	0,880
89	270	36,0	d	34,8	54,0	d
90	108	17,4	d	18,1	30,2	d
91	109	26,7	d	32,1	32,5	0,620
92	28,1	22,2	1,02	27,9	9,13	0,440
93	2,92	40,0	2,11	106	0,990	0,510
94	136	45,1	63,3	341	76,9	1,52

ANEXO V - Continuação

Amostras	3-metil-1-butanol	Metanol	Butanol-2	Propanol	Isobutanol	Butanol
95	240	29,4	d	82,4	117	0,590
96	128	32,2	d	44,7	35,4	2,11
97	89,0	20,7	d	13,2	33,4	d
98	270	20,5	d	24,6	71,2	0,580
99	171	20,4	d	20,3	45,9	0,510
100	121	23,2	d	50,3	53,3	0,820
101	150	24,0	d	28,8	32,3	1,03
102	225	20,2	d	37,4	44,2	2,26
103	441	21,9	d	50,2	188	0,350
104	130	33,7	d	35,6	36,2	0,860
105	52,6	23,9	28,8	62,6	25,5	0,540
106	170	21,2	d	55,6	75,5	0,740
107	75,5	21,7	d	22,7	28,1	0,920

d = valor menor que 0,100 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO VI - Outros compostos (mg 100mL^{-1} de álcool anidro) nas amostras do Estado de São Paulo

Amostras	Carbamato de Etila	Acetato de Etila	Ácido Acético	% v/v	DMS	^{13}C
1	0,270	13,3	11,1	45,0	0,156	-12,7
2	0,0200	10,5	g	50,0	4,42	-13,1
3	0,0200	70,7	53,2	58,0	0,0690	-12,1
4	0,0400	15,9	10,8	48,0	6,10	-12,7
5	0,130	22,6	g	50,7	0,335	-12,8
6	0,0300	22,0	15,4	58,0	12,5	-12,9
7	0,0500	23,1	9,18	53,0	4,64	-12,3
8	0,0900	14,0	17,0	48,0	0,0208	-12,4
9	0,360	37,9	g	61,0	h	-13,1
10	0,0200	31,4	31,6	47,0	2,68	-12,9
11	0,0400	7,01	5,19	53,0	3,72	-12,5
12	0,0300	9,77	73,1	30,0	6,83	-12,7
13	e	12,4	g	80,0	h	-12,4
14	e	8,80	27,6	52,0	8,48	-13,0
15	0,0400	28,1	g	48,0	0,417	-13,0
16	0,0200	14,9	32,5	48,0	3,10	-11,9
17	0,100	16,0	g	48,0	1,63	-13,4
18	0,140	17,6	g	58,0	0,845	-12,6
19	0,0500	80,1	g	48,7	0,123	-12,8
20	0,190	48,9	g	55,0	1,02	-12,4
21	0,0200	47,9	186	50,0	9,80	-12,4
22	0,130	61,2	g	60,0	2,25	-12,5
23	0,0200	91,9	59,8	60,0	8,23	-12,5
24	0,0200	22,3	g	66,0	13,1	-11,8
25	0,0200	42,3	27,6	58,0	2,55	-12,7
26	e	12,6	6,52	50,0	16,4	-12,3
27	0,0200	77,5	161	55,0	42,3	-12,2
28	0,0200	11,7	g	60,0	63,1	-12,4
29	0,0200	3,91	g	50,0	7,36	-12,4
30	0,0300	148	304	44,0	34,5	-12,1
31	0,0400	28,9	57,5	58,0	6,86	-12,4
32	0,0400	45,2	49,2	63,0	14,2	-11,9
33	e	36,0	g	40,0	4,30	-12,4
34	e	3,14	g	63,0	9,67	-12,6
35	e	3,60	g	47,0	6,55	-12,4
36	0,0200	93,6	12,9	60,0	17,8	-12,2
37	e	53,5	142	54,0	33,2	-13,0
38	e	17,8	27,7	50,0	6,64	-12,1
39	e	67,2	g	71,0	5,45	-11,2
40	e	93,6	18,7	60,0	7,38	-11,8
41	0,0200	28,3	34,3	55,0	0,927	-12,3
42	0,0200	57,1	281	50,0	21,8	-12,4
43	e	4,97	16,6	36,0	14,3	-12,8
44	e	8,37	g	57,0	6,72	-12,4
45	e	180	22,0	61,0	2,75	-11,9
46	e	22,1	41,4	46,0	12,2	-12,8
47	e	16,8	28,1	56,0	15,6	-12,0

ANEXO VI - Continuação

Amostras	Carbamato de Etila	Acetato de Etila	Ácido Acético	% v/v	DMS	^{13}C
48	e	24,1	27,3	51,0	10,5	-12,3
49	e	25,1	68,8	50,0	13,1	-12,5
50	e	73,7	157	44,0	9,14	-12,6
51	0,260	56,3	112	40,0	93,2	-12,7
52	e	95,7	76,2	45,0	56,4	-12,6
53	e	39,0	21,6	52,0	100	-13,1
54	e	20,7	91,8	42,0	13,7	-13,2
55	e	23,7	22,8	40,0	8,70	-12,4
56	e	52,8	g	61,0	11,9	-13,3
57	0,0500	26,0	13,6	49,2	7,09	-12,7
58	0,0900	41,2	89,9	58,0	4,21	-11,9
59	0,0700	18,0	22,1	49,5	1,94	-12,8
60	e	3,33	15,1	54,0	36,8	-12,5
61	e	2,71	g	60,0	4,98	-12,3
62	e	64,1	103	50,0	7,26	-13,0
63	e	25,3	28,1	47,0	18,2	-12,0
64	e	4,80	12,4	56,0	1,89	-12,4
65	0,0400	63,9	5,98	58,0	2,45	-12,0
66	0,0300	18,1	g	60,0	0,100	-12,9
67	0,0300	41,0	44,9	38,0	h	-12,8
68	e	17,3	39,4	48,0	5,71	-12,8
69	0,0200	45,8	5,14	56,0	2,86	-12,7
70	0,0200	5,07	13,0	52,0	0,519	-12,7
71	0,0200	12,5	15,1	65,0	12,4	-13,0
72	e	20,7	3,82	49,5	0,707	-13,0
73	0,0200	32,4	28,3	49,0	1,18	-12,9
74	0,0500	32,0	g	52,5	0,629	-13,1
75	0,0200	41,9	g	79,0	0,481	-12,9
76	0,0600	127	6,08	51,0	0,118	-12,9
77	0,0500	15,1	14,1	45,0	0,0444	-12,3
78	0,0300	63,9	23,2	57,0	16,2	-12,4
79	0,0200	107	204	50,0	8,60	-12,8
80	e	177	g	64,0	18,5	-12,5
81	e	120	7,06	60,0	5,85	-12,6
82	e	28,7	27,0	65,0	3,02	-12,6
83	e	7,11	8,65	52,0	4,54	-12,6
84	e	127	217	59,0	1,85	-12,3
85	e	79,4	g	52,0	5,63	-12,9
86	e	f	g	58,0	h	-12,5
87	0,0300	342	250	45,0	27,8	-13,2
88	e	87,8	207	55,0	25,9	-12,4
89	e	36,3	16,9	40,0	6,20	-12,9
90	e	56,8	154	52,0	2,56	-13,1
91	e	80,8	98,6	45,0	0,244	-12,5
92	0,0200	11,0	18,5	56,0	0,536	-12,9
93	e	623	444	44,0	0,182	-11,8
94	0,0900	109	113	56,0	0,107	-12,3

ANEXO VI - Continuação

Amostras	Carbamato de Etila	Acetato de Etila	Ácido Acético	% v/v	DMS	^{13}C
95	0,270	22,2	g	47,0	0,106	-13,4
96	0,0700	42,2	25,1	42,0	5,86	-12,2
97	e	32,1	33,1	57,0	1,02	-12,3
98	0,0500	88,0	32,8	57,0	5,12	-12,4
99	e	44,8	37,1	57,0	6,56	-12,4
100	0,0300	107	14,8	57,0	2,02	-12,1
101	e	55,7	28,5	57,0	6,39	-12,7
102	e	122	20,2	56,0	0,786	-12,2
103	0,0500	266	g	56,0	2,73	-12,3
104	e	55,6	55,7	47,5	4,63	-11,9
105	e	121	65,3	46,0	2,00	-12,4
106	0,0300	74,7	g	52,0	0,577	-12,6
107	0,0200	40,6	177	50,0	5,74	-12,6

e = valor menor que 0,0100 mg.100mL álcool anidro^{-1};
f = valor menor que 0,500 mg.100mL álcool anidro^{-1};
g = valor menor que 1,00 mg.100mL álcool anidro^{-1};
h = valor menor que 0,0200 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO VII - Destilador utilizado na produção das aguardentes do grupo teste

Código da Amostra	Tipo do Destilador
1	Alambique de Cobre
2	Alambique de Cobre
3	Alambique de Cobre
4	Alambique de Cobre
5	Alambique de Cobre
6	Alambique de Cobre
7	Alambique de Cobre
8	Alambique de Cobre
9	Alambique de Cobre
10	Alambique de Cobre
11	Alambique de Cobre
12	Alambique de Cobre
13	Alambique de Cobre
14	Alambique de Cobre
15	Alambique de Cobre
16	Alambique de Cobre
17	Alambique de Cobre
18	Alambique de Cobre
19	Bidestilada em Alambique de Cobre
20	Coluna de Aço Inoxidável
21	Alambique Misto
22	Alambique Misto
23	Alambique Misto
24	Alambique Misto
25	Alambique Misto
26	Alambique Misto
27	Alambique Misto
28	Alambique Misto
29	Alambique Misto
30	Alambique Misto
31	Alambique Misto
32	Alambique Misto
33	Alambique Misto
34	Alambique Misto
35	Coluna de Aço Inoxidável
36	Coluna de Aço Inoxidável
37	Coluna de Aço Inoxidável
38	Coluna de Aço Inoxidável
39	Coluna de Aço Inoxidável
40	Coluna de Aço Inoxidável
41	Coluna de Aço Inoxidável
42	Coluna de Aço Inoxidável
43	Coluna de Aço Inoxidável
44	Coluna de Aço Inoxidável
45	Coluna de Aço Inoxidável
46	Coluna de Aço Inoxidável
47	Coluna de Aço Inoxidável
48	Coluna de Aço Inoxidável
49	Coluna de Aço Inoxidável

ANEXO VIII - Aldeídos e Cetonas (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) no grupo das amostras teste

Amostras	Formaldeído	5-HMF	Acetaldeído	Propionaldeído	2,3-Butanodiona Monox.	Furfural
1	0,257	0,184	14,3	a	a	a
2	0,353	1,37	15,8	a	a	a
3	0,433	2,53	14,6	0,501	0,182	a
4	0,186	0,177	5,67	a	a	a
5	0,212	0,129	6,51	a	a	a
6	0,212	0,23	9,43	a	a	a
7	0,425	0,208	20,2	a	a	a
8	0,768	1,14	16,2	0,263	0,371	0,132
9	0,165	0,362	8,23	0,162	a	0,0690
10	0,141	1,89	4,97	0,121	a	a
11	0,179	0,779	9,90	0,167	a	a
12	0,0670	1,84	6,66	0,0790	a	a
13	0,126	1,79	1,81	0,136	a	a
14	0,293	1,18	11,5	0,281	0,0440	0,335
15	0,172	1,08	7,94	0,164	a	0,0940
16	0,136	1,66	2,32	0,509	a	a
17	0,129	4,55	2,69	0,334	a	a
18	0,280	0,159	16,1	a	a	a
19	0,203	a	9,79	a	0,175	a
20	0,503	1,35	18,4	a	0,168	a
21	0,340	4,14	9,90	0,189	a	0,0680
22	0,0990	0,617	16,3	0,206	0,0270	a
23	0,128	0,794	5,21	0,256	a	a
24	0,332	12,7	5,78	1,15	a	a
25	0,0760	0,408	41,9	a	0,0590	a
26	0,0720	0,831	2,84	a	a	a
27	0,111	0,485	3,67	a	a	a
28	0,0820	0,275	49,3	0,138	0,0880	a
29	0,0930	0,733	12,5	0,137	a	a
30	0,171	1,60	4,12	0,599	a	a
31	0,0720	0,468	22,2	0,0470	a	a
32	0,170	0,444	13,2	0,250	a	a
33	0,236	0,771	14,1	0,171	a	a
34	0,362	0,812	13,4	0,173	0,0690	0,0890
35	0,0290	2,14	15,8	0,0470	0,0190	0,0290
36	0,0280	2,48	14,3	0,0570	0,0180	0,0320
37	0,0300	0,990	12,8	0,0690	0,0260	0,0220
38	0,0310	2,52	17,1	0,0580	0,0200	0,0350
39	0,0310	1,51	19,1	0,0570	0,0230	0,0290
40	0,0340	2,18	17,6	0,0540	0,0220	0,0190
41	0,0390	0,890	13,0	0,0160	0,0300	0,0680
42	0,0450	1,14	13,4	0,0190	0,0310	0,0860
43	0,0690	0,220	11,7	0,0760	0,0340	0,0730
44	0,0430	1,49	6,46	0,0610	0,0190	0,0490
45	0,0620	0,810	9,76	0,0140	0,0230	0,0520
46	0,0420	0,560	11,7	0,0620	0,0260	0,0350
47	0,0430	0,320	11,1	0,0590	a	a
48	0,0440	0,270	9,17	0,0700	0,0310	0,170
49	0,0340	0,170	7,94	0,0460	a	0,0180

ANEXO VIII - Continuação

Amostras	Crotonaldeído	Isobutiral/Butiraldeído	Ciclopentanona	Benzaldeído	Isovaleraldeído
1	a	0,0590	a	a	a
2	a	0,0790	a	0,172	a
3	a	0,0390	a	0,302	a
4	a	0,0780	a	a	a
5	a	0,0580	a	0,113	a
6	a	0,0750	a	a	a
7	a	0,100	a	0,362	a
8	0,165	0,0500	a	a	a
9	a	0,0990	a	0,6	a
10	a	0,156	a	a	a
11	a	0,112	a	0,478	a
12	a	0,0650	a	0,201	a
13	a	0,200	a	0,157	0,103
14	0,193	0,441	a	0,290	0,0600
15	0,131	0,146	a	0,167	0,0420
16	a	0,243	a	0,163	0,115
17	a	0,117	a	0,214	a
18	0,167	0,277	a	a	a
19	a	0,0630	a	a	a
20	a	0,0590	a	a	a
21	a	0,0950	a	0,171	a
22	a	1,54	a	0,157	0,0870
23	a	0,219	a	0,150	0,110
24	a	0,271	a	0,325	a
25	0,0660	0,224	a	0,224	0,288
26	a	0,0860	a	0,164	0,0910
27	a	0,0580	a	0,168	0,0970
28	a	0,562	a	0,148	0,666
29	a	0,223	a	0,164	0,0570
30	a	0,664	a	0,167	a
31	a	0,147	a	0,154	0,0990
32	a	0,0740	a	0,212	0,0560
33	a	0,119	a	0,237	0,0580
34	a	0,111	a	0,223	0,0430
35	0,0460	0,150	a	0,0500	0,0560
36	0,0460	0,140	a	0,400	0,210
37	0,0630	0,140	a	0,450	0,0910
38	0,0550	0,150	a	0,330	0,120
39	0,0440	0,130	a	0,500	0,130
40	0,0500	0,120	a	0,330	0,130
41	0,0690	0,110	a	0,790	0,130
42	0,0750	0,130	a	0,840	0,130
43	0,110	0,140	0,0400	0,700	0,140
44	0,0990	0,130	0,0700	1,50	0,0750
45	0,0690	0,120	a	0,730	0,0760
46	0,0370	0,130	a	0,550	0,0960
47	0,140	0,130	a	0,190	0,0580
48	0,790	0,150	a	0,240	0,0990
49	0,0450	0,0790	a	0,150	0,0610

ANEXO VIII - Continuação

Amostras	Valeraldeído	Acetofenona	Acetilcetona
1	0,0340	0,179	a
2	a	0,308	a
3	a	0,683	a
4	a	0,100	a
5	a	0,145	a
6	a	0,148	a
7	a	0,281	a
8	a	0,726	a
9	0,172	0,100	a
10	a	0,0880	a
11	a	0,151	a
12	0,104	0,0560	a
13	0,0440	0,0940	a
14	0,0640	0,216	a
15	a	0,124	a
16	0,546	0,0930	a
17	0,244	a	a
18	a	0,184	a
19	a	0,176	a
20	a	0,542	a
21	0,293	0,255	a
22	0,0130	0,0490	a
23	a	0,0610	a
24	a	0,235	a
25	0,275	0,0530	a
26	a	0,0470	a
27	0,0320	0,0810	a
28	0,126	0	a
29	a	0,0600	a
30	0,430	0,0970	a
31	a	0,0350	a
32	0,361	0,0980	a
33	0,0270	0,182	a
34	0,323	0,301	a
35	a	a	a
36	0,0360	a	a
37	0,0270	a	a
38	0,0630	0,0300	a
39	0,0760	0,0320	a
40	a	0,0290	a
41	0,0400	0,0230	a
42	0,0350	0,0230	a
43	a	0,0250	a
44	0,120	0,0270	a
45	0,100	0,0230	a
46	0,0580	0,0270	a
47	0,0940	0,0270	a
48	0,140	0,0330	a
49	0,0840	a	a

a = valor menor que 0,001 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO IX - Íons metálicos (mg.100mL^{-1}) no grupo das amostras teste

Amostras	Ca	Mg	Cu	Fe	Cd
1	0,0185	b	0,568	0,0100	c
2	b	b	0,130	0,0193	c
3	b	b	0,102	0,0942	c
4	b	b	0,0703	c	c
5	b	b	0,138	c	c
6	b	b	0,308	c	c
7	0,151	0,130	0,371	0,0132	c
8	0,749	0,729	0,339	0,114	c
9	b	b	0,0245	0,0322	c
10	0,0502	0,0267	0,329	0,0103	c
11	0,0628	b	0,168	c	c
12	0,143	b	0,149	c	c
13	0,0337	0,0241	0,139	c	c
14	0,456	0,105	0,145	c	c
15	b	0,0355	0,380	0,0265	c
16	b	b	0,418	c	c
17	b	b	0,285	c	c
18	b	b	0,200	c	c
19	b	b	0,155	0,0106	c
20	b	b	0,247	0,1324	c
21	0,460	0,166	0,842	c	c
22	0,0287	b	0,811	c	c
23	0,0371	b	0,347	c	c
24	0,0202	0,0238	0,419	c	c
25	0,0574	0,0798	0,219	c	c
26	b	b	0,0742	c	c
27	b	b	0,360	c	c
28	0,0173	b	0,567	c	c
29	b	b	0,752	c	c
30	b	b	1,95	c	c
31	b	b	0,361	c	c
32	b	b	0,261	0,0155	c
33	0,137	0,0270	0,621	0,0600	c
34	0,120	0,0376	0,331	0,0328	c
35	b	b	0,0538	c	c
36	0,0235	b	0,0817	c	c
37	b	b	0,126	3,95E-03	c
38	b	0,354	0,0605	3,25E-03	c
39	0,0214	b	0,0386	5,55E-03	c
40	b	0,123	0,0516	5,40E-03	c
41	0,112	b	0,159	c	c
42	b	b	0,159	c	c
43	0,125	0,0200	0,494	7,00E-04	c
44	b	b	0,277	4,95E-03	c
45	0,235	0,0100	0,209	2,05E-03	c
46	0,135	b	0,194	c	c
47	b	0,0123	0,346	0,0188	c
48	b	b	0,405	0,0129	c
49	b	b	0,281	9,25E-03	c

b = valor menor que 0,0100 mg.100mL^{-1}; c = valor menor que 0,002 mg.100mL^{-1};

ANEXO X - Álcoois (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) no grupo das amostras teste

Amostras	3-metil-1-butanol	Metanol	Butanol-2	Propanol	Isobutanol	Butanol
1	80,5	d	0,544	42,7	32,5	0,344
2	133	d	d	36,1	54,0	d
3	90,0	58,3	d	45,5	32,1	0,639
4	89,6	68,9	d	49,3	28,6	0,746
5	242	d	d	69,1	43,0	0,847
6	185	d	d	93,1	59,6	1,37
7	202	d	d	27,7	67,1	d
8	193	6,91	d	26,1	47,7	0,778
9	98,4	d	2,69	151	104	0,620
10	102	d	33,4	7,87	6,88	0,343
11	186	d	d	12,6	41,0	d
12	175	4,68	d	12,6	22,6	0,620
13	17,9	4,32	d	14,8	4,67	0,314
14	178	7,76	25,8	54,0	38,9	d
15	106	7,69	8,18	41,2	36,2	d
16	34,1	5,49	d	13,2	10,4	0,268
17	28,1	7,69	d	10,1	7,10	0,343
18	171	5,71	11,7	6,70	35,4	0,467
19	128	1,08	2,68	69,1	54,9	2,01
20	65,0	65,1	0,549	51,3	55,3	0,695
21	180	4,75	d	47,5	36,8	1,05
22	191	48,2	d	18,1	57,2	0,468
23	130	5,14	d	19,3	36,0	0,371
24	5,82	12,3	d	4,70	1,35	d
25	244	d	2,21	26,7	54,3	0,823
26	86,8	3,05	0,793	25,1	19,9	0,379
27	201	d	d	35,4	18,7	d
28	456	d	d	60,2	120	0,421
29	169	d	d	20,0	57,2	0,268
30	31,8	6,34	d	11,7	11,5	d
31	174	d	d	16,8	68,4	0,325
32	130	4,30	d	22,5	53,0	0,812
33	279	5,19	d	22,3	69,2	0,828
34	216	6,94	0,384	23,9	60,3	1,08
35	85,3	d	1,97	21,4	30,3	0,460
36	87,1	1,11	1,51	23,9	35,6	0,510
37	96,8	0,800	1,93	27,8	33,5	0,600
38	88,6	d	25,7	20,7	34,6	d
39	84,8	d	16,4	23,2	36,0	d
40	109	d	35,3	33,0	36,4	0,440
41	86,9	d	24,9	29,6	29,8	0,490
42	103	d	25,8	20,0	29,0	0,380
43	87,6	2,46	27,2	29,7	44,4	0,340
44	70,4	d	24,8	32,6	27,6	0,360
45	80,5	d	28,4	35,6	31,6	0,380
46	81,1	1,21	22,4	23,1	32,0	d
47	126	1,46	24,7	28,8	46,1	d
48	112	1,67	24,3	29,2	42,9	d
49	130	d	26,1	26,4	61,7	0,630

d = valor menor que 0,100 mg.100mL álcool anidro^{-1};

ANEXO XI - Outros resultados (mg.100mL^{-1} de álcool anidro) no grupo das amostras teste

Amostras	Carbamato de Etila	Acetato de Etila	Ácido Acético	% v/v	DMS
1	0,161	17,7	18,7	65,0	0,0852
2	0,0733	45,0	58,7	40,0	0,523
3	0,0657	100	71,4	43,0	0,265
4	6,50E-03	46,3	118	45,0	7,80
5	7,00E-03	10,8	18,3	56,0	4,48
6	0,0107	12,2	7,33	55,0	3,77
7	0,0194	61,2	42,8	42,0	0,766
8	0,0652	34,7	97,5	42,0	h
9	0,0159	151	170	42,0	1,07
10	0,138	12,1	26,9	42,0	0,0744
11	0,0187	37,2	14,8	39,0	0,0973
12	3,20E-03	5,76	11,9	54,0	3,54
13	8,30E-03	5,50	67,1	33,0	3,08
14	0,0710	27,9	47,9	37,0	0,0297
15	0,0308	24,8	24,5	39,0	0,748
16	0,0266	3,92	21,8	35,0	0,525
17	9,60E-03	3,28	20,2	32,0	1,49
18	5,10E-03	45,5	29,9	47,0	1,88
19	0,0183	20,5	5,57	65,0	0,0317
20	0,0761	92,1	86,9	40,0	0,308
21	0,0395	143	189	39,0	0,106
22	5,50E-03	248	21,5	58,0	15,4
23	0,0256	11,3	35,1	50,0	0,659
24	4,60E-03	4,75	148	15,0	2,13
25	9,90E-03	198	6,19	64,0	9,39
26	0,0133	3,77	37,5	50,0	h
27	0,0161	9,66	19,3	36,0	0,233
28	4,90E-03	698	19,0	69,0	8,67
29	8,70E-03	64,6	45,6	49,0	0,267
30	0,0105	15,3	85,1	32,0	1,01
31	0,0121	108	45,4	61,0	2,85
32	0,0175	18,5	19,3	42,0	0,188
33	0,0752	36,1	201	44,0	0,303
34	0,0998	43,1	75,4	40,0	0,0929
35	0,392	26,4	1,23	45,0	0,0373
36	0,214	25,1	2,56	44,0	0,103
37	0,175	30,6	3,54	43,0	0,321
38	0,843	23,9	1,33	45,0	0,0698
39	0,450	29,8	13,4	42,0	0,0333
40	0,215	36,0	8,95	41,0	0,0632
41	0,574	25,7	4,57	40,0	0,235
42	0,224	23,0	5,12	42,0	0,312
43	0,108	69,0	5,35	42,0	0,298
44	0,170	41,8	12,4	43,0	0,288
45	0,253	43,6	10,6	41,0	0,197
46	0,101	38,2	5,68	43,0	0,199
47	0,496	45,9	1,32	42,0	0,367
48	0,526	50,1	1,58	41,0	0,356
49	0,419	28,9	12,4	43,0	0,0305

h = valor menor que 0,0200 mg.100mL álcool anidro^{-1};