Olivia Moreira Sampaio

Diferenciação entre *rums* cubanos e não cubanos

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências (Química Analítica)
Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner
Franco.

São Carlos
2006

"A maior vitória na competição é derivada da satisfação interna de saber que você fez o seu melhor e que você obteve o máximo daquilo que você deu." (Howard Cosell)

Dedicatória

Dedico esse trabalho as duas mais lindas razões do meu viver minha mãe e minha irmã, por todo carinho, incentivo, compreensão e por estarem sempre presentes, mesmo longe nos momentos mais difíceis dizendo...não desista nós acreditamos em você.
Amo vocês duas!

Agradecimentos

A Deus por está sempre presente mesmo quando não percebia sua presença, sendo fiel em todos os momentos.

Ao Prof. Dr Douglas Wagner Franco pela confiança, orientação e por permitir que eu me tornasse uma “grata surpresa em sua vida”.

Ao meu pai que mesmo longe agradeço por me dar a vida.

A todos os meus familiares que estão na Bahia.

Aos meus amigos de toda vida Fabinho, Neta, Manu, Flavinha, Sóstenes, Wellinton e Vânia com todo amor.

Aos meus amigos do LDQA, todos que me presentearam com um sorriso e uma ajuda sempre que necessário: Wendel, Itapira, Silmara, Eduardo, Luciana, Renata, Ellen, Ivonete, Manassés, e em especial ao Carlão, Roni e Mário Schultz, muito obrigada por tudo.

Aos meus velhos amigos do IQSC: Luciana Sá, Rafael e Larissa obrigada por sempre me ajudarem sendo bons amigos e também por dizer (Porque ela é brasileira e não desiste nunca!).

Aos meus novos e bons amigos do IQSC: Kátia e Maíra (péssimas valeu), Magão, Zé, Baxinho, Jú pinga, Fabiana, as meninas da fotoquímica e todos que se incluem aqui.

Às secretarias Rosana, Veroneide e Cláudia pela paciência e carinho dispensados.

As minhas amadas gordinhas da rep. Sussegadajoinha100%dibouah, Déka, Mama e Merilí e as agregadas Vá e Daí pela família que nos tornamos, pelo amor que compartilhamos e pela cumplicidade que formamos. Amo vocês e as levarei por onde eu for.

A todos os amigos e conhecidos do IQSC e da USP.

Às funcionárias da CPG Silvia e Andréa, sem esquecer da Biblioteca Eliane e Bernadete.

Ao pessoal do CAQI Paulo, Silvana, Mauro e Carlinhos.

A todos os porteiros na pessoa de Moisés.

Resumo

Com o objetivo de definir o perfil químico do *rum* e encontrar descritores que permitam a distinção entre os *rums* cubanos e os não cubanos, foram analisadas 44 amostras de *rum* de 15 países diferentes. Para encontrar os discriminantes químicos, foram realizadas análises de metais (cobre, ferro, zinco, magnésio, manganês, cádmio, chumbo, níquel, cobalto, cromo, cálcio, bário, sódio, lítio e estrôncio), compostos fenólicos (ácido gálico, ácido seringico, miricetina, ácido elágico, seringaldeído, vanilina, ácido vanílico, epicatequina, catequina, escopoletina, coniferaldeído, sinapaldeído, trans-resveratrol, quercetina, eugenol e coumarina), caramelo, álcoois (metanol, propanol, isobutanol, 2-butanol, butanol e álcool isoamílico), ácido acético, acetato de etila, aldeídos (formaldeído, butiraldeído, furfuraldeído, 5-hidroximetilfurfural, acetaldeído, crotonaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, isovaleraldeído e acroleína), e cetonas (2,3-butanodiona monoxina, ciclopentanona, acetilcetona, acetofenona, acetona e metil-isoamil-cetona). Os resultados experimentais foram tratados utilizando métodos quimiométricos de exploração e classificação (análise dos componentes principais, análise hierárquica de agrupamento, mínimos quadrados parciais, análise de fator, análise de discriminante linear e quadrática), que permitem identificar quais analitos apresentam características significativas para separação dos *rums* em dois grupos. Os resultados quimiométricos identificaram como descritores, com pesos de participação alternados, capazes de distinguir a bebida e classificá-la de acordo com sua origem. A análise de PCA apresentou nessa separação, um percentual cumulativo nas três primeiras componentes principais de 70,4%, tendo como discriminantes significativos na PC1 o álcool isoamílico seguido do furfuraldeído. Na classificação dos *rums* em cubanos e não cubanos, o modelo LDA classificou os *rums* com 97,1% de acerto utilizando os discriminantes acetona, acetato de etila, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, álcool isoamílico, caramelo, bário, estrôncio, ácido vanílico, vanilina, ácido seringico, catequina, epicatequina, manganês, acetaldeído, ciclopentanona, chumbo, isobutanol, zinco, cálcio, sódio e crotonaldeído, e com a inclusão de 10 amostras desconhecidas para testar o modelo gerado, obteve-se um percentual total correto de 80% utilizando os mesmos 23 descritores químicos. Estes resultados sugerem que o *rum* apresenta diferenças em sua composição química em relação aos teores de metais, aldeídos, cetonas, álcoois, compostos fenólicos, caramelo, ácido acético e acetato de etila, permitindo com isso classificá-lo por sua origem geográfica.

Abstract

With the aim to define the chemical profile of rum and achieve descriptors that allows the distinction among Cuban rums and non- Cuban rums, the analysis of 44 samples of rum from 15 different countries were reported. To provide the chemical descriptors, the analysis of mineral composition (copper, iron, zinc, magnesium, manganese, cadmium, lead, nickel, cobalt, chromium, calcium, barium, sodium, lithium, strontium), phenolic profile (gallic acid, syringic acid, miricetin, ellagic acid, syringaldehyde, vanillin, vanillic acid, epicatechin, catechin, scopoletin, coniferaldehyde, sinapaldehyde, trans-resveratrol, quercetin, eugenol, coumarin), caramel content, alcohols composition (methanol, propanol, isobutanol, 2-butanol, butanol, isoamyl alcohol), acetic acid content, ethyl acetate content, aldehydes (formaldehyde, butyraldehyde, furfuraldehyde, 5-hydroxymethylfurfural, acetaldehyde, crotonaldehyde, propionaldehyde, isobutyraldehyde, benzaldehyde, valeraldehyde, isovaleraldehyde, acrolein), and ketones (2,3-butanedione monoxime, cyclopentanone, acetilacetone, acetophenone, acetone, methyl-isoamyl-ketone) were carried out. The experimental results were treated through exploratory and classification chemometric methods (principal component analysis, hierarchical cluster analysis, partial least squares, factor analysis, linear and quadratic discriminant analysis), that allowed determination of analytes which shown significant characteristics to separation rums into two distinct groups. The chemometric results highlighted that from all the classes of compounds studied were identified descriptors, with alternated participating loadings, that are capable to distinguish the spirit and classify it according to their origin. The PCA analysis present in this separation, an accumulative percentage in the first three principal components of 70.4%, having isoamyl alcohol and furfural as significant descriptors for PC1. In the classification of the Cuban rum and non –Cuban rum, the LDA model classified rums with 97.1% of accuracy using acetone, ethyl acetate, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, isoamyl alcohol, caramel, barium, strontium, vanillic acid, vanillin, syringic acid, catechin, epicatechin, magnesium, acetaldehyde, cyclopentanone, lead, isobutanol, zinc, calcium, sodium, and crotonaldehyde as descriptors, and with a inclusion of 10 blind samples to test the model, it was achieved a percentage of correct assessment of 80% using those 23 chemical descriptors. These results suggested that the spirit, rum, show differences in its chemical composition related to mineral contents, aldehydes, ketones, alcohols, phenolic compounds, caramel, acetic acid and ethyl acetate, which may be used to classify it according to the geographic origin.

Lista de Figuras

Figura 1. Cluster da análise de HCA (separação entre cachaça e rum).....	06
Figura 2. Esquema da produção de cetonas durante o processo de fermentação.	21
Figura 3. Representação do gradiente de análise dos compostos fenólicos por HPLC.	35
Figura 4. Reação de derivatização dos aldeídos e cetonas	40
Figura 5. Gráfico do gradiente de eluição dos aldeídos e das cetonas.....	41
Figura 6. Perfil cromatográficos dos padrões (UV-Vis) dos compostos fenólicos.	45
Figura 7. Perfil cromatográfico dos padrões (fluorescência) dos compostos fenólicos	46
Figura 8. Perfil cromatográfico dos compostos fenólicos no rum (UV-Vis)	47
Figura 9. Perfil cromatográfico dos padrões álcoois (GC-FID)	54
Figura 10. Perfil cromatográfico de uma amostra de rum dos álcoois (GC-FID).....	55
Figura 11. Perfil cromatográfico dos padrões de aldeídos e cetonas (UV-Vis).....	62
Figura 12. Perfil cromatográfico de uma amostra de aldeídos e cetonas (UV-Vis).....	63
Figura 13. Gráfico de Escores (<i>scores</i>) da PCA	71
Figura 14. Gráfico de pesos (<i>loading</i>) da PCA	73
Figura 15. Gráfico individual do álcool isoamílico	76
Figura 16. Gráfico individual do sódio	78
Figura 17. Gráfico de escores (<i>scores</i>) da FA	80
Figura 18. Gráfico de pesos (<i>loadings</i>) da FA.	81
Figura 19. Gráfico de Escores (<i>scores</i>) da PLS	84
Figura 20. Gráfico de Pesos (<i>loading</i>) da PLS	87
Figura 21. Gráfico individual do metanol	88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Concentração dos descritores químicos nas amostras de cachaça e rum.....	7
Tabela 2. Composição da aguardente estabelecida pela legislação cubana.....	9
Tabela 3. Descrição dos rums por tempo de envelhecimento em barris de carvalho ...	10
Tabela 4. Limites brasileiros estabelecidos pelo Diário Oficial da União,2005	14
Tabela 5 . Parâmetros instrumentais do ICP OES	30
Tabela 6. Parâmetros instrumentais do AAS para o lítio.....	30
Tabela 7. Parâmetros instrumentais do AAS para o sódio	31
Tabela 8. Condições analíticas (ICP OES).....	32
Tabela 9. Condições analíticas do lítio e sódio (AAS).....	32
Tabela 10. Gradiente dos compostos fenólicos por HPLC.....	35
Tabela 11. Gradiente dos aldeídos e cetonas por HPLC	42
Tabela 12. Limites de quantificação e detecção dos compostos fenólicos.....	49
Tabela 13. Valores de média e mediana dos compostos fenólicos.....	50
Tabela 14. Valores de média e mediana dos álcoois, acetato de etila, acroleína, acetona e ácido acético	51
Tabela 15. Apresentação dos álcoois.....	53
Tabela 16. Limites de quantificação e detecção	56
Tabela 17. Valores de média e mediana dos íons metálicos.....	57
Tabela 18. Limites de quantificação e detecção dos íons metálicos.....	59
Tabela 19. Limites de quantificação e detecção dos aldeídos e cetonas.....	64
Tabela 20. Concentração de caramelo	66
Tabela 21. Valores de média, mediana, maiores e menores valores dos descritores significativos.....	68

Tabela 22. Valores das variáveis das componentes principais na PCA.....	74
Tabela 23. Valores das variáveis dos fatores na FA.....	82
Tabela 24. Classificação obtida na LDA.	91
Tabela 25. Classificação na LDA com validação cruzada.	93
Tabela 26. Resultados das amostras teste no modelo LDA.....	95
Tabela 27. Classificação obtida na QDA.....	97
Tabela 28. Classificação obtida na QDA com validação cruzada.....	99
Tabela 29. Resultados das amostras teste no modelo QDA	100

Lista de Apêndices

Apêndice 1. Valores de concentração em mg.L ⁻¹ das amostras de rum.....	112
Tabela 1. Valores de concentração dos compostos fenólicos.....	112
Tabela 2. Continuação dos valores de concentração de outros compostos fenólicos...	116
Tabela 3. Valores de concentração dos álcoois, acetato de etila, acroleína, acetona e ácido acético	120
Tabela 4. Valores de concentração dos metais.....	124
Tabela 5. Continuação dos valores de concentração dos outros metais.....	128
Tabela 6. Valores de concentração dos aldeídos e cetonas.....	132
Tabela 7. Continuação dos valores de concentração dos outros aldeídos e cetonas.....	136
Apêndice 2. Valores de graduação alcoólica dos rums.....	140
Tabela 1. Graduação alcoólica específica de cada rum.....	140

SUMÁRIO

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Apêndices.....	vii
1.1 Uma breve história do rum	1
1.2 O Rum, sua definição segundo legislações brasileira e cubana	8
1.2.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	8
1.2.2 LEGISLAÇÃO CUBA	9
1.3 Compostos Secundários.....	11
1.4 Composição Química do Rum.....	13
1.4.1 Metais	13
1.4.2 Compostos Fenólicos.....	14
1.4.3 Caramelo.....	16
1.4.4 Álcoois.....	17
1.4.5 Aldeídos e Cetonas	19
1.5 Quimiometria.....	22
2.0 OBJETIVO	25
3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3. 1 Amostras.....	27
3.2 Reagentes e Soluções	28
3. 3 Determinação dos Metais	28

3.3.1 Tratamento das Amostras	29
3.3.2 Determinação por ICP OES/AAS: Condições Analíticas	29
3.3.3 Curvas de Calibração.....	31
3.4 Determinação dos compostos fenólicos.....	33
3.4.1 Determinação por HPLC equipamento e condições de análise.....	33
3.5 Determinação de Caramelo	36
3.6 Determinação dos Álcoois, Ácido Acético, Acetato de Etila, Acetona e Acroleína	37
3.7 Determinação dos Aldeídos e Cetonas	38
3.7.1 Preparo das soluções e dos padrões para análise.....	39
3.7.2 Determinação Cromatográfica dos Aldeídos e Cetonas	40
3.8 Métodos Quimiométricos	43
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Compostos Fenólicos.....	44
4.2 Álcoois, Acetato de Etila, Acroleína, Acetona e Ácido Acético	51
4.3 Metais	56
4.4 Aldeídos e Cetonas	59
4.5 Caramelo.....	65
4.6 Análises Quimiométricas.....	67
4.6.1 Aplicação dos Métodos Quimiométricos	69
4.6.2 Pré-processamento de dados.....	69
4.6.3 Análises Exploratórias.....	70
4.6.3.1 Análise por Componentes Principais (PCA)	70
4.6.3.2 Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA)	78
4.6.3.3 Análise de Fatores (FA).....	79
4.6.3.4 Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	83

4.4 Análises de Classificação	89
4.4.1 Análise de Discriminante Linear (LDA)	90
4.4.2 Análise de Discriminante Quadrática (QDA).....	96
5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICES.....	111

1.1 Uma breve história do Rum

A bebida estimula a imaginação histórica nos homens, inspirando-os a criar mitos que atravessam os séculos. Algumas, como o *rum*, são propícias a excitar a curiosidade¹. Ninguém sabe ao certo onde foi produzido esta bebida pela primeira vez, nem de onde vem seu nome exatamente. Há argumentos tentando provar que o *rum* é uma palavra derivada de um dialeto falado antigamente em *Devon*, uma cidade costeira da Inglaterra, mas ela pode também ser derivada do francês, do espanhol ou até do latim¹.

Como muitas bebidas alcoólicas, a origem desses nomes está associada a lendas e mistérios. Existem quatro origens para a palavra *rum*, a primeira significa Açúcar, em latim é *Saccharum*, uma aceitável etimologia para o *rum*. Outra é do *Rumbullion* em Devon o que gera confusão por causa da palavra *Rumbustion*². As duas palavras em Devon, foram levadas pelos marinheiros dos países ocidentais para o Caribe, e são relevantes para a origem da palavra. Na Espanha a palavra *rum* é dita Ron. A origem da palavra *rum* é um problema que pode ser resolvido de acordo com o gosto de cada um, ou seja, cada nome adotado pelo país que o produz². O *rum* é conhecido como a bebida dos piratas, sendo apanágio¹ para estes cantarem a canção intitulada: "Sete homens na mala do morto e uma garrafa de *rum*"

Cristóvão Colombo introduziu a cana-de-açúcar (matéria-prima do *rum*) no Caribe. Os holandeses chegaram a levar o *rum* para as Índias Orientais, onde tornou-se a primeira bebida oficial da Austrália e popularizou-se em Java, que o exportava para a Suécia¹. Cada nação colonizadora desenvolveu seus próprios métodos de produção, ao que se somavam a influência climática e o tipo de solo de cada região¹.

Rum é uma bebida alcoólica destilada produzida exclusivamente do melaço ou xarope da cana-de-açúcar, ou do suco do caldo de cana concentrado, e então é destilado menos que 96% do volume para garantir que o destilado produzido seja distinguido por suas características organolépticas específicas. Depois da destilação, o destilado novo é diluído com água tratada até um teor máximo de 60-70% v/v, o qual é então envelhecido em barris de carvalho. Durante o processo de envelhecimento, o *rum* adquire uma coloração dourada. Os *rums* branco e golden também podem ser submetidos ao envelhecimento por um tempo determinado, e então descoloridos com carvão ativo que limpa o *rum* mantendo suas características^{2,3}.

Existem seis tipos diferentes de melaço que podem ser utilizados na produção de álcool: melaço *blackstrap*, melaço concentrado (high test) por evaporação do caldo de cana, melaço refinado da cana, melaço da beterraba, melaço da beterraba refinado e melaço cítrico. Apenas os três primeiros melaços são utilizados para produção do *rum*².

A seleção do melaço para produção do *rum* depende da qualidade e preço do mesmo. Embora os açúcares totais sejam o parâmetro mais importante no melaço que é de 55-56% w/w e invertido a 52,2-53,2% w/w. As concentrações de constituintes do melaço são dependentes da variação da cana, do tipo de solo, das condições do clima, dos métodos de cultivo, da forma como é colhida, e das técnicas de moagem, tratamento e recuperação do açúcar².

Anteriormente a fermentação do *rum* era feita naturalmente pela microbiota existente no mosto. Hoje, embora semelhante ao processo antigo, pode ser empregada para a fermentação a levedura *Saccharomyces cerevisiae* que faz o papel de agente fermentativo do *rum*².

De modo geral, o vinho (mosto fermentado), é destilado em alambique comum, de cobre, conhecidos como *pot* ou em coluna². A destilação é feita em alambique de

processo de fogo contínuo (*Patent Still*) quando se trata de *rum* branco Dry ou Light e, em *Pot Still*, se for um *rRum* encorpado⁴. O tipo de alambique utilizado na destilação, tem profundo efeito no caráter final da bebida. O outro tipo de destilação é em coluna ou “contínuo”, que produz *rums* mais leves que são os que contem no máximo 200mg/100mL a.a. de congêneres e é produzidos por destilação rápida. O *rum* cubano, destilado em alambique de cobre, origina versões mais ricas e pesadas (produzidas por destilações demoradas). Terminada a destilação, o *rum* se apresenta incolor e depois de envelhecido em barricas de carvalho tradicionalmente americano ou canadense, ganha cor e aroma. Antes de engarrafar, faz-se o blend (que é a mistura dos *rums*). Às vezes, misturam-se *rums* provenientes dos diversos métodos de destilação. A correção de cor nos diferentes estilos é obtida com a adição de caramelo⁵.

Entre os países do Caribe que falam a língua inglesa, a Jamaica, produz um *rum* mais forte, encorpado e pungente, à maneira do antigo Caribe britânico (Barbados). Os *rums* da Jamaica são exportados para a Inglaterra para serem envelhecidos em tonéis de carvalho e misturados (*blended*) nos armazéns distribuidores em portos como Londres e Liverpool. Daí a expressão coloquial *London Dock Rum* (*Rum* das Docas de Londres), usado na Inglaterra¹.

Os *rums* jamaicanos mais típicos, são duplamente destilados em alambiques tradicionais, e sua forte tradição resulta na reutilização dos resíduos de vários estágios da produção¹. O resíduo da destilação propriamente dito, é fermentado e utilizado novamente. Este processo, um dos mais elaborados na produção de bebidas alcoólicas, é semelhante ao *sour mash* (adição do resíduo da destilação anterior à solução açucarada antes da fermentação), utilizado na fabricação do uísque Bourbon e Tennessee. O *rum* do tipo forte, fabricado pelo processo de reutilização do resíduo devidamente tratado, é

conhecido na Jamaica como tipo *plummer*, um tipo de *rum* ainda mais forte e encorpado, que recebe a classificação genérica de *wwedderbum*¹.

A Guiana produz seu próprio tipo de *rum*, chamado *demerara*, que é escuro mas não muito encorpado, por causa da fermentação rápida, o melaço de cana é destilado em alambique mais moderno do que aqueles utilizados na produção de destilados neutros¹. Barbados possui um *rum* mais leve que contém coeficiente de congêneres inferior a 200 mg/100mL a.a. produzidos por um curto período de destilação, de boa qualidade, com sabor acentuado, produzido em alambiques¹. Os países de idioma espanhol produzem *rums* leves, com fermentação utilizando o melaço de cana, destilando em alambiques mais modernos. Os *rums* leves são envelhecidos por pouco tempo, enquanto os mais encorpados são envelhecidos em tonéis de carvalho escuro por um período de dois a quinze anos. Cuba, por exemplo, produz *rum* do tipo leve. As expressões carta blanca e carta oro, utilizadas por alguns países para classificar os *rums* leves (brancos ou coloridos com açúcar queimado), em Cuba são marcas do mais famoso *rum* produzido, o Havana Club¹.

O *rum* da Martinica, em sua melhor versão, é um *rum* típico do Caribe de língua francesa, encorpado e pungente, produzido com o suco da cana-de-açúcar em lugar do melaço e destilado em alambiques do tipo *pot*. Algumas vezes o processo de reutilização dos resíduos da destilação é usado. Em Porto Rico produz-se um *rum* leve, como os *rums* da maioria dos países de língua espanhola do Caribe, feito em alambiques modernos. A marca mais famosa de *rum* é a *Bacardi*, produzido pela firma do mesmo nome, originalmente cubana¹.

Bebidas destiladas alcoólicas tem sido distinguidas pela presença característica de compostos voláteis que são oriundos dos processos de fermentação, destilação ou envelhecimento⁶. Estes compostos são principalmente álcoois superiores, acetato de

etila, ácido acético, ácidos graxos e ésteres. Álcoois superiores, ácido acético e acetato de etila estão presentes nessas bebidas em concentrações relativamente altas, geralmente entre 10 e 400 mg.L⁻¹ de etanol⁶.

Diversos estudos foram desenvolvidos em bebidas alcoólicas como vinho e uísque, a fim de classificá-las de acordo com sua origem geográfica baseada em análises de componentes químicos presentes na bebida^{7, 8}. Também, em relação ao *rum*, a determinação destes e outros compostos é de grande relevância para o conhecimento do perfil químico do mesmo (na presença de íons metálicos, compostos voláteis e componentes fenólicos) e portanto para a sua classificação de acordo com sua procedência geográfica.

Acredita-se que existam diferenças entre *rums* de procedências diferentes, devido a fatores que vão desde as condições pedoclimáticas até os processos de produção e engarrafamento. O conhecimento da composição química desta bebida tornou-se, portanto, uma etapa importante para a certificação do produto conforme já mencionado.

A importância de se analisar esses compostos, além do conhecimento do seu perfil químico, está na busca de discriminantes químicos que possam identificar características peculiares capazes de diferenciar um determinado produto dos demais. Os dados gerados nas análises desses componentes químicos serão tratados utilizando técnicas quimiométricas. O volume dos resultados obtidos e uma observação completa dos mesmos é muito facilitada com o emprego de tratamentos matemáticos e estatísticos os quais facilitam a exploração total dos dados obtidos experimentalmente.

A diferenciação entre os *rums* cubanos e os demais, tornou-se de grande importância do ponto de vista mercadológico.

O nosso laboratório, LDQA (Laboratório para o Desenvolvimento da Química da Aguardente), tem contribuído para a revisão e a atualização de metodologias analíticas para determinação de compostos presentes nas aguardentes, cachaça e *rum*⁹. A distinção entre o *rum* e a cachaça, ambas as bebidas produzidas a partir da cana-de-açúcar, foi possível com análises quimiométricas, através dos resultados analíticos obtidos com a determinação de compostos orgânicos e inorgânicos.

A Tabela 1 mostra os teores dos componentes analisados em algumas amostras por Cardoso et al.⁹ na distinção entre cachaça e *rum* pela aplicação das técnicas quimiométricas PCA, HCA e KNN aos dados analíticos. A Figura 1 mostra graficamente esta separação⁹.

Resultados sobre compostos não incluídos nas legislações, como os compostos fenólicos e cetonas, ou até os já inclusos, como metais, aldeídos, acidez total, ésteres totais, álcoois superiores, carbamato de etila, são de grande interesse para o controle de qualidade do produto final a ser consumido e exportado.

Figura 1. Cluster da análise de HCA com separação entre cachaça e *rum*⁹.

Tabela 1. Concentração dos decritores químicos nas amostras de cachaça (C) e *rum* (R) (mg.L⁻¹)⁹

Amostras	Propanol	Iso- butanol	Iso- pentanol	Mn	Mg	Cu	Ácido protocatequeico
C1	136	181	571	0,800	0,0130	3,30	ND
C2	172	220	572	1,20	0,0320	3,1	ND
C3	309	11,2	559	1,30	0,0260	0,0210	ND
C4	247	222	786	1,40	0,0020	0,0360	ND
C5	123	133	584	0,035	0,0040	0,0670	ND
C6	352	133	485	0,38	0,0040	4,00	ND
C7	198	205	654	0,650	0,0280	2,60	ND
C8	137	250	604	0,380	0,0520	2,80	ND
C9	137	195	549	1,90	0,0480	1,40	ND
C10	319	176	596	0,790	0,0430	0,240	ND
R1	30,4	12,8	36,6	0,0720	0,0040	0,0500	2,08
R2	104	83,4	156	0,670	0,0830	ND	0,880
R3	47,1	40,9	120	0,0200	0,0010	0,0150	0,190
R4	50,1	37,3	122	0,0180	0,0020	0,0300	0,180
R5	115	11,0	347	0,0350	0,0020	0,0970	0,300
R6	181	73,1	287	ND	0,0010	ND	1,04
R7	15,3	21,7	6,86	0,440	0,0050	ND	0,170
R8	74,9	67,1	112	0,230	0,0080	0,40	1,87
R9	35,4	9,79	1,35	1,60	0,0690	0,066	0,160
R10	69,9	106	293	0,054	0,005	0,15	2,66

1.2 O Rum, sua definição segundo legislações brasileira e cubana

1.2.1 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA¹⁰

Art. 1º O Regulamento aprovado pelo Decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997, passa a vigorar com as seguintes alterações:

Art. 93. *Rum, Rhum* ou *Ron* é a bebida com a graduação alcoólica de trinta e cinco a cinquenta e quatro por cento em volume, a vinte graus Celsius, obtida do destilado alcoólico simples de melaço, ou da mistura dos destilados de caldo de cana-de-açúcar e de melaço, envelhecidos, total ou parcialmente, em recipiente de carvalho ou madeira equivalente, conservando suas características sensoriais peculiares.

§ 1º O produto poderá ser adicionado de açúcares até uma quantidade máxima de seis gramas por litro.

§ 2º Será permitido o uso de caramelo para correção da cor e carvão ativado para a descoloração.

§ 3º O coeficiente de congêneres¹ não poderá ser inferior a quarenta miligramas e nem superior a quinhentos miligramas por cem mililitros de álcool anidro.

§ 4º O *rum* poderá denominar-se:

I - *Rum* leve (*Light Rum*) quando o coeficiente de congêneres da bebida for inferior a duzentos miligramas por cem mililitros em álcool anidro;

II - *Rum* pesado (*Heavy Rum*) quando o coeficiente de congêneres da bebida for de duzentos a quinhentos miligramas por cem mililitros em álcool anidro, obtido exclusivamente do melaço;

¹ *Compostos secundários “não álcool” ou impurezas voláteis “não álcool”*

III -*Rum* envelhecido ou *Rum* velho é a bebida que tenha sido envelhecida, em sua totalidade, por um período mínimo de dois anos.

1.2.2 LEGISLAÇÃO CUBANA^{II}

§ 1º Estabelecido como requisitos tecnológicos a cumprir na produção de *Rums* cubanos com destino a exportação e ao Mercado Nacional segue:

I. *Rum* - serão os destilados obtidos a partir do mosto fermentado do caldo de cana e melaço da fabricação do açúcar de cana cultivada e produzida em Cuba.

II. *Rum* para envelhecer - tem que manter o perfil aromático que sempre tem caracterizado e em consequência requerirá o suficiente controle da fermentação e da destilação que asseguram o mínimo das seguintes características e condições:

* O *rum* destilado resultante da mistura parcial que nunca deverá ser menor que 74% de álcool em volume e nunca maior que 76% de álcool em volume e só será obtida por destilação contínua e direta do mosto fermentado.

A composição química do *rum* tem que seguir os limites descritos na Tabela 1.

Tabela 2. Composição da aguardente em g/Hl álcool anidro(a.a.) estabelecida pela legislação cubana

Componente Químico	Limites (g/Hl a.a.)
Acidez	10-30
Ésteres	20-50
Álcoois superiores	175-350

A concentração de álcoois superiores estará regulada pelo cultivo de levedura, tipo e concentração de sais minerais e pelo grau de fermentação secundária, de tal maneira que se garanta que a concentração de álcool isoamílico não seja nunca maior que 2,5 vezes da soma das concentrações dos álcoois iso-butílico e n-propílico.

III. A elaboração do *rum*, com exceção do *Carta Plata* e o *Silver Dry*, deve incluir as etapas mínimas de envelhecimento, a primeira para a aguardente a 74% até 76% de álcool em volume e a segunda para o *rum* com 40% até 60% de álcool em volume.

§ 2º Fica estabelecido que os diferentes tipos de *rum* devam cumprir, além disso, a seguinte condições de envelhecimento, Tabela 3, com exceção dos *Rums Carta Plata e Silver Dry*.

Tabela 3. Descrição dos *rums* por tempo de envelhecimento em barris de carvalho

Tipo de <i>Rum</i> *	Participação Mínima	Tempo
Refino	15%	Mínimo seis meses
Palma	20%	Mínimo seis meses
Carta Blanca ou Añejo Blanco	25%	Mínimo seis meses
Añejos Ambarino	40%	Mínimo seis meses
Carta Oro	50%	Mínimo nove meses
Añejo Reserva	6%	Mínimo cinco anos
Añejos Oscuros	4%	Mínimo seis anos
Extras	12%	Mínimo sete anos

*Todos os *rums* são envelhecidos em tonéis de 180 L

Estes tempos mínimos da Tabela 3, são válidos, sempre e quando, se cumprem os requisitos físico-químicos e sensoriais que caracterizam cada tipo de *rum*.

Norma Cubana NC 113:2001 *Ron/Resolucion* N° 135/01.

1.3 Compostos Secundários

Além do etanol e da água, compostos primários, encontram-se também no *rum* compostos em concentrações menores conhecidos como secundários, que são provenientes do processo de fermentação do mosto e da destilação do fermentado. Esses compostos são incorporados à bebida ao longo do processo de produção chegando ao produto final. A natureza e a proporção em que estes compostos são encontrados na bebida, são determinados por características tais como: matéria prima, fermentação, destilação e envelhecimento.

O tratamento do solo onde a cana será plantada constituirá o primeiro fator que poderá inferir na composição do *rum*. Desde a colheita até o pátio da indústria, a cana deve ser cuidadosamente manuseada, pois existem várias formas de contaminações, tais como a bactéria *Leuconostoc mesenteroides* que se alimentam de açúcar produzindo polímeros de glicose mais conhecidos como dextranas¹². A presença de dextranas em aguardente pode levar a formação de depósitos conhecidos como flocos¹².

A queima da cana-de-açúcar nos canaviais, ainda atuante em Cuba, é uma prática utilizada que facilita a colheita, contudo, este procedimento resulta em contaminação ambiental e acarreta a contaminação da bebida por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)^{13, 14, 15}.

O preparo do mosto para a fermentação, requer a diminuição do BRIX (concentração de sólidos solúveis) com a adição de água, ou ainda no destilado para correção do grau alcoólico. Esta água muitas vezes não é devidamente tratada, contribuindo para a contaminação da bebida por íons metálicos³. O processo de fermentação ocorre graças à ação de enzimas como as leveduras, no caso do *rum* a *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces bayanus* ou *Schizosacharomyces pombe*,

que transformam açúcares presentes no mosto em etanol, gás carbônico, glicerina e outros produtos em menores concentrações². Os principais compostos secundários formados durante a fermentação alcoólica são: os aldeídos, álcoois superiores, ácidos, ésteres, cetonas e compostos fenólicos¹⁶.

Após a fermentação, o vinho (mosto fermentado) é destilado em alambique ou coluna. Na grande maioria o material utilizado na construção dos alambiques é o cobre e na construção das colunas o aço inox. O material utilizado na confecção desses destiladores contribui para o perfil químico do destilado, por exemplo diminuindo os teores de compostos sulfurados e aumentando os teores de aldeídos.

Como última etapa, o *rum* destilado é transferido para tonéis de madeira onde fica armazenado por diferentes períodos de tempo, dependendo do tipo de *rum* como descrito na Tabela 3. Inúmeras transformações químicas estão associadas ao processo de maturação e envelhecimento dos destilados como¹⁷:

- Extração direta de componentes da madeira;
- Decomposição de macromoléculas formando a estrutura da madeira, tais como lignina, celulose e hemicelulose, acompanhada de extração pelo destilado de componentes da madeira;
- Reação dos compostos da madeira com os componentes do destilado;
- Reações envolvendo apenas material extraído da madeira;
- Reações envolvendo apenas os componentes químicos provenientes da destilação;
- Evaporação de parte dos componentes voláteis pela madeira do tonel durante o envelhecimento;
- Formação de moléculas estáveis entre os componentes com a água e o etanol.

Qualitativamente, os componentes do aroma dos *rums* são os mesmos encontrados nas demais bebidas alcoólicas fermentadas (vinho, cerveja, saquê) e destilados (conhaque, aguardente, cachaça, uísque)¹⁶.

Por fim, temos uma bebida destilada bastante rica em composição, e a complexidade do seu perfil químico, pode a princípio permitir diferenciar um *rum* procedente de Cuba de outros *rums*. Dentre estes a distinção do produto cubano dos produtos nos países caribenhos, também famosos na tradição de produzir esse tipo de bebida é de interesse.

1.4 Composição Química do Rum

1.4.1 Metais

A determinação de diversos íons metálicos em alimentos e bebidas é citada com grande frequência na literatura. Diversas técnicas podem ser utilizadas, mas na maioria das vezes opta-se pelo uso da absorção e emissão atômica devido a sua praticidade e alta confiabilidade^{18, 19, 20}.

A importância de se determinar a presença desses íons metálicos em bebidas está relacionada ao fato de existirem metais considerados essenciais e outros não essenciais²¹. Metais como ferro, cobalto, sódio, cádmio, cálcio, magnésio, cobre, chumbo, são considerados importantes quer devido aos seus benefícios quer a sua toxicidade^{22, 23, 24}.

A fração mineral pode ser considerada um vetor essencial na distinção entre os *rums*, uma vez que a origem destes íons nas bebidas se dá, principalmente, pelo solo onde a cana é plantada e pela água utilizada no processo^{22, 23}. Considerando que estes

fatores são diferentes em relação aos grupos analisados, é bastante promissor a determinação dos metais nesse estudo proposto.

A Tabela 4 apresenta limites máximos de concentração de metais permitido em bebidas, determinados pelo Diário Oficial da União.

Tabela 4. Limites brasileiros publicados pelo Diário Oficial da União, 2005 ²⁴

METAIS	LIMITES
Cu	5mg/L
Pb	200µg/L
As	100µg/L

1.4.2 Compostos Fenólicos

É bem estabelecida a importância da maturação de destilados alcoólicos, conhaque, uísque e *rum* para melhorar as características de aroma e cor da bebida. O aroma típico do *rum* envelhecido pode ser atribuído a presença de compostos voláteis que são extraídos da madeira durante o envelhecimento do destilado^{2, 6}.

A etapa de maturação do *rum* é vista como fundamental, pois é nela que o destilado sofre transformações adquirindo formas específicas desta bebida, conferindo a ela características peculiares e indispensáveis ao sabor.

Em parte, o arredondamento do aroma das aguardentes, incluindo o *rum*, durante o envelhecimento, deve-se à oxidação de aldeídos a ácidos e à reação entre os ácidos e os álcoois, formando ésteres¹⁶.

A presença de determinados compostos, que são extraídos da madeira durante o processo de maturação, estão associados a possíveis benefícios causados a saúde humana. Esses compostos fenólicos são os mesmos encontrados em vinhos e uísques,

embora encontrados em menor concentração que nos outros, também podem apresentar os efeitos benéficos semelhante aos descritos no “paradoxo francês”^{25, 26, 27, 28, 29}.

O *rum* é envelhecido total ou parcialmente em tonéis de carvalho que são produzidos nas diversas regiões do mundo. Acredita-se que pela diversidade do solo e assim da flora existam diferenças entre os tipos de barris de envelhecimento, que podem proporcionar diferenças entre os diversos *rums*.

Já foram identificados numerosos aldeídos e ácidos fenólicos, tais como a vanilina, o seringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído, em destilados alcoólicos envelhecidos em barris de carvalho¹⁶.

A extensão com que se verifica a extração dos polifenóis e fenóis voláteis dos tonéis de carvalho, além do tempo de envelhecimento e de fatores ligados a confecção do tonel depende dos teores de compostos fenólicos presentes na madeira. A diversidade na origem geográfica das espécies de madeira, faz com que nem sempre sejam os mesmos polifenóis e fenóis extractíveis presentes nas diversas madeiras. Assim, por exemplo, as espécies de carvalho do tipo europeu são muito mais ricos em compostos fenólicos que as espécies da América do Norte²⁵.

Outros fatores que também podem influenciar na composição química da madeira, além da sua origem geográfica são: tratamento realizado na árvore antes de sua extração, tratamento da madeira durante as etapas industriais na tonoaria (método de secagem e grau de tratamento)²⁵.

Buscando contribuir para o conhecimento da composição química dos *rums*, e baseando-se nas diferenças relatadas em estudos desses compostos em outros destilados alcoólicos, a determinação dos compostos fenólicos tornou-se interessante para a classificação dos mesmos por origem geográfica.

A determinação dos compostos fenólicos nos *rums*, será realizada por HPLC-UV-Vis e Fluorescência com base em trabalhos descritos na literatura nas análises dos mesmos em outras bebidas alcoólicas^{28, 29}.

1.4.3 Caramelo

Destilados alcoólicos estocados em carvalho adquirem uma coloração castanha, que é resultado da extração de compostos da madeira. Por outro lado, esta coloração pode ser produzida artificialmente com a adição de corantes como o caramelo. O caramelo é muito utilizado para corrigir colorações de bebidas causadas por perda da capacidade de tonéis que foram reutilizados várias vezes, ou ainda para induzir o consumidor a acreditar que se trata de um produto envelhecido, quando em alguns casos não o é.

Considerando a complexidade da composição química do *rum*, a determinação do teor de caramelo não é muito simples. A *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1995), propôs como método o uso do reagente de *Marsh*, por meio de uma extração seletiva, para análise qualitativa de caramelo em destilados, embora esteja sujeita a interferências de caramelos sintéticos ou substâncias liberadas do carvalho não queimado³⁰.

Metodologias descritas em artigos científicos da área apresentam o uso da *HPLC* para medir o teor de caramelo em bebidas, baseado na relação entre as concentrações de furfural (F) e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Considerando o fato de que o 5-HMF é o principal composto produzido durante o processo de caramelização, e o F extraído do carvalho, foi proposto um método, por *HPLC*. Quando a razão $[F]/[5-HMF]$ for maior que 1, a bebida é considerada isenta de caramelo e menor que 1 contém caramelo^{31, 32}.

Essa metodologia não pode ser aplicada às aguardentes de cana (cachaça), pois amostras não envelhecidas, sem coloração, tem $[F]/[5-HMF]$ menor que 1. Isto

provavelmente acontece por causa da sacarose presente no destilado que não foi totalmente consumida na fermentação(sólidos solúveis)^{33, 34}.

Assim, o método escolhido para quantificar caramelo, foi o desenvolvido no LDQA³³, e está baseado na diferença entre espectros eletrônicos de extratos alcoólicos de carvalho e caramelo, relação entre esses valores de absorbância nos comprimentos de onda de 210 e 282nm.

Esta análise torna-se importante e indispensável neste trabalho, pois auxilia na identificação de possíveis adulterações de bebidas, além de comprovar se o limite estabelecido para o caramelo em bebidas como 6 g/L está sendo respeitado²⁴.

1.4.4 Álcoois

A presença de metanol e álcoois superiores em bebidas alcoólicas, desempenha papel importante no seu aroma e toxicidade^{9, 35, 36, 37, 38}. Contudo a formação de álcoois superiores depende acentuadamente da cepa empregada, assim como da ocorrência de microorganismos contaminantes. A formação de álcoois superiores é influenciada pela presença de oxigênio, assim como de materiais porosos dentro do mosto que atuam como fonte de oxigênio^{2, 16}.

O metanol é um álcool indesejável em aguardentes e nas demais bebidas. Sua ingestão, mesmo em pequenas quantidades, mas em longos períodos leva a cegueira, podendo até causar a morte. Segundo Maia¹⁶ (1994), a origem deste álcool está associada a degradação da pectina presente na cana em pequenas quantidades. A pectina é um polímero formado por associação de centenas de moléculas de ácidos galacturônicos, parte das quais se acham ligadas a grupos de metanol.

A origem do álcool metílico, contido também no *rum*, é uma controversia, mas com certeza, a fermentação normal e o processo de destilação não explicam completamente³⁶. O iso-propanol, um álcool superior, não é produzido pela *Saccharomyces cerevisiae*, levedura utilizada na fermentação, mas pode ocorrer no mosto em decorrência da ação de bactérias contaminantes.

Os álcoois de 4 e 5 carbonos, fazem parte de uma fração separada por destilação e conhecida como “óleo fusel”. Estes são formados, em parte, pelas vias de degradação do próprio açúcar dentro das leveduras, e em parte, através da degradação dos aminoácidos¹⁶.

Tanto a legislação cubana quanto a brasileira, fixam valores limites para os teores dos álcoois superiores nas aguardentes. A legislação de 2005 do Ministério da Agricultura, estabelece o limite de 360 mg/100mL de álcool anidro (a.a.) expresso pela soma dos álcoois isobutílico, isoamílicos (2-metil-1butanol + 3-metil-1-butanol) e n-propílico. A importância de se determinar álcoois superiores neste trabalho, está baseada nos resultados obtidos por Boscolo³⁶, onde é relatado que no *rum* a concentração de álcool isoamílico é baixa em comparação com a cachaça, enquanto o acetato de etila no *rum* e no uísque é superior a concentração encontrada na cachaça.

Os índices de álcoois superiores variam também de acordo com o tipo de *rum*, a média é de 60 g/100mLa.a.². Baseando-se nessas diferenças, conhecer os teores de álcoois superiores, metanol, acetato de etila e ácido acético nas diversas amostras de *rum*, pode auxiliar na diferenciação dos diversos *rums*.

1.4.5 Aldeídos e Cetonas

Os aldeídos, principalmente o acetaldeído, são produtos da fermentação alcoólica. A formação desses compostos é o resultado da ação preliminar das leveduras no processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais caso o mosto sofra aeração¹⁶.

Vários aldeídos podem ser formados a partir de aminoácidos presentes no caldo de cana. A degradação parcial desses aminoácidos leva a formação de álcoois superiores que reagem com o oxigênio e se convertem em aldeídos¹⁷. O furfural e o hidroximetilfurfural não são formados durante a fermentação mas principalmente durante a destilação. A ocorrência de aldeídos em bebidas alcoólicas fermento-destilladas é oriunda do processo de fermentação e destilação. Os aldeídos, juntamente com ácidos, álcoois superiores e ésteres, são classificados como compostos secundários da fermentação ou congêneres, e a presença desses compostos nos destilados contribuem para o aroma e sabor dos mesmos^{39,40,41}.

Os aldeídos também podem aparecer no próprio caldo de cana, quando a colheita da cana é feita pela queima da folhagem. Isto acarreta a desidratação parcial de uma pequena fração dos açúcares presentes, o que conduz a formação do furfural e do hidroximetilfurfural¹⁷.

Estudos em *whiskey* do tipo *bourbon* têm mostrado que aldeídos voláteis e ácidos totais, são formados durante o período de maturação. Os teores de aldeídos e ésteres aumentam linearmente durante todo o período de maturação⁷. Aldeídos em *whiskey* estão representados principalmente pelo acetaldeído, que já está presente no destilado como produto da fermentação. Uma pesquisa realizada por Reazin et al. (1976 apud PIGGOTT; JOHN, 1989, p. 243) comprovou que a concentração de acetaldeído

em *whiskey bourbon* aumenta proporcionalmente com o tempo de maturação. O etanol reage com o ácido acético levando a formação do acetato de etila durante o envelhecimento^{16, 17}.

Segundo a legislação brasileira, os teores de aldeídos totais, furfural e hidroximetilfurfural têm seus limites máximos de concentração estabelecidos. Os aldeídos totais, expresso pelo valor do acetaldeído, não podem ultrapassar 30 mg/100mL a.a. e a soma de furfural e hidroximetilfurfural tem limite máximo de 5 mg/100mL a.a.²⁴. A toxicidade associada aos aldeídos é bastante conhecida e sua presença em bebidas alcoólicas^{40, 41}.

As cetonas, por outro lado, estão presentes nas bebidas alcoólicas em baixas concentrações, mas é conhecida sua participação no aroma e no sabor das bebidas. Elas são encontradas em vinhos, bebidas alcoólicas destiladas e em destilados envelhecidos. A origem das cetonas nas bebidas alcoólicas destiladas de cana-de-açúcar ocorre no processo de fermentação e possivelmente como contaminação durante a produção^{40, 41}. A Figura 2, abaixo, apresenta uma das rotas pelas quais as cetonas podem ser produzidas durante a fermentação¹³.

As cetonas, em sua grande maioria, não são consideradas nocivas ou carcinogênicas, embora sua inalação por um período prolongado possa causar irritação na mucosa nasal⁴¹⁻⁴⁴. Estudos em seres humanos associa a 2,3-butanodiona a atividade carcinogênica. Alguns estudos em animais mostram que a 2,3-butanodiona, provoca tumores quando em doses de 1,70 g/Kg¹³.

Figura 2. Esquema da produção de cetonas durante o processo de fermentação¹³.

Os métodos analíticos descritos na literatura para a quantificação de aldeídos e cetonas podem ser classificados dentro de duas categorias. A primeira seria a determinação direta por técnicas espectroscópicas ou combinando reações de derivatização com métodos espectrofotométricos e cromatográficos. Dentre esses o método mais utilizado é o de derivatização com o uso da 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH), que possui como característica básica a reação com grupos carbonila e a formação da hidrazona correspondente^{43,44}.

Assim, foi desenvolvido no LDQA uma metodologia, utilizando cromatografia líquida com detector de UV-Vis Diode Array para análise de aldeídos e cetonas em bebidas fermento-destilladas⁴¹.

Nesse trabalho optou-se por utilizar HPLC, associada a um detector de UV-Vis *Diode Array*, para análise desses compostos nas amostras de *rum*.

1.5 Quimiometria

Devido ao contínuo aumento do volume dos dados analíticos gerados em diversos tipos de técnicas, tornou-se necessário um tratamento de dados mais complexo do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os resultados obtidos com os esperados. A quimiometria técnica de aplicação de métodos estatísticos a química para definir ou selecionar condições ideais de medidas, e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise de dados químicos⁴⁵⁻⁴⁷.

Os dados gerados por experimentos químicos como absorção e emissão atômica, cromatografia líquida e gasosa, dentre tantas outras técnicas analíticas, foram tratados quimiometricamente para uma classificação da origem geográfica de bebidas, e também para a certificação de sua qualidade^{7, 8, 48, 49}.

Os métodos multivariados mais descritos em literatura são: Análise Hierárquica por Agrupamento (HCA), Análise dos Componentes Principais (PCA), Análise Discriminante Linear (LDA), Análise Discriminante Quadrática (QDA), Mínimos Quadrados Parciais (PLS)^{7, 8, 46-49}.

A *PCA* é uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original^{7, 8, 48-50}.

A *HCA* é um procedimento de classificação que envolve uma medida da distância ou da similaridade entre objetos. O objetivo dessa técnica é agrupar os dados

de forma que permiti a identificação de similaridade entre as amostras, baseada em suas distâncias em um espaço multidimensional, medido pelas variáveis e representados em um dendrograma^{8, 47, 51}.

O *PLS* é um método que nos permite prever a diferença entre uma classe e outra e tratar as duas classes diferentemente. Essa é uma análise de correlação que estima os valores de uma variável para uma classe de variáveis independentes controlada^{48, 49, 51}.

A *LDA* consiste em procurar uma função linear que permita distinguir os pontos relativos a dados de duas categorias diferentes. Se existe tal função, dizemos que os pontos pertencentes às duas categorias e são linearmente separáveis. Não é difícil estender essa análise a n categorias, utilizando $(n-1)$ funções lineares capazes de separar cada uma das n categorias das demais^{8, 46, 49, 51}.

Na *QDA* não se parte de nenhum pressuposto de que os grupos têm matrizes iguais de covariância. Como na análise discriminante linear, uma observação é classificada no grupo que tem a distância quadrática menor. Entretanto, a distância quadrática não simplifica em uma função linear, por isso o nome análise de discriminante quadrática. Ao contrário da distância linear, a distância quadrática não é simétrica. Nos resultados, a distância quadrática é chamada à distância esquadrada generalizada. Se o determinante da matriz de covariância do grupo da amostra for menor que um, a distância esquadrada generalizada pode ser negativa⁵².

Usar a Análise de Fator (*FA*), como a análise dos componentes principais, reduz a estrutura de covariância dos dados em algumas dimensões dos mesmos. Nesse método as muitas variáveis iniciais são substituídas por variáveis latentes, chamadas de fatores. A cada fator corresponde um grupo de variáveis iniciais que devem estar fortemente correlacionadas entre si, mas fracamente correlacionadas com as outras variáveis iniciais relacionadas com outros fatores. O sistema complexo de uma matriz de correlação pode

ser comparado a um espaço multidimensional, e os fatores podem ser os eixos de influências comuns a vários conjuntos de variáveis independentes, inseridos dentro do espaço multidimensional da matriz. Com aplicação da FA, esse espaço multidimensional é reduzido a dimensões menores, com perda mínima ou nenhuma de informações e de mais fácil interpretação^{53, 54}.

2.0 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de separar os *rum* em duas classes, cubanos e não cubanos, baseando-se em sua composição química aplicando tratamentos quimiométricos (análises de PCA, HCA, LDA, QDA, FA e PLS-DA) dos dados analíticos.

É possível classificar os *rums* e outras bebidas alcoólicas, de acordo com sua origem geográfica se levamos em consideração fatores que vão desde o tipo de clima, pois proporcionam diferenças entre os tipos de cana, como também do tipo de melaço com sua composição própria, passando pela água utilizada na diluição, o tipo de processo de destilação que é utilizado na produção de aguardente, o tipo de carvalho utilizado no tonel de envelhecimento.

Neste projeto serão analisadas duas classes de compostos: Inorgânicos – **íons metálicos** (*cobre, ferro, zinco, magnésio, manganês, cádmio, chumbo, níquel, cromo, cobalto, cálcio, bário, sódio, lítio, estrôncio*), e os compostos Orgânicos – **álcoois** (*metanol, propanol, isobutanol, butanol-2, butanol, isoamílico*), **aldeídos** (*formaldeído, butiraldeído, furfuraldeído, 5-hidroximetilfurfural, acetaldeído, crotonaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, isovaleraldeído, acroleína*), **cetonas** (*2,3-butanodiona monoxime, ciclopentanona, acetilcetona, acetofenona, acetona, metil-isoamil-cetona*), **caramelo**, **ácido acético**, **acetato de etila**, **compostos fenólicos** (*ácido gálico, ácido seringico, miricetina, ácido elágico, seringaldeído, vanilina, ácido vanílico, epicatequina, catequina, escopoletina, coniferaldeído, sinapaldeído, trans-resveratrol, quercetina, eugenol, coumarina*).

Os resultados analíticos serão tratados pelos métodos quimiométricos já mencionados, procurando verificar a possibilidade de a partir destes resultados separar os *rums* em duas classes (Classe 1 – **Rums cubanos**) (Classe 2- **Rums não cubanos**).

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

Nesse trabalho foram analisados 44 amostras de *rums*, 18 cubanos e 26 não cubanos, os quais estão abaixo relacionados.

Havana Club Silver Dry (Cuba), Havana Club Añejo 3 anos (Cuba), Havana Club Extra Aged (Cuba), Havana Club Añejo Reserva (Cuba), XK Solera (México), Bacardi Premium Black (Brasil), Bacardi Carta Ouro (Brasil), Bacardi Carta Blanca (Brasil), Montila Carta Ouro (Brasil), Montila Carta Branca (Brasil), Appleton White (Jamaica), Appleton Estate (Jamaica), Mountay Gay (Barabados), Negrita Branco (França), Negrita 8 Old (França), El Dorado (Guiana), Capitain Morgan Dark (Canadá), Cassino (Hungria), Soccaron (França), Jamaica (Brasil), Havana Club Añejo Blanco (Cuba), Caribbean Club 7 anos (Cuba), Bucanero (Cuba), Silver cacique (Venezuela), Siboney (Cuba), Cruzan (USA), Del Barrilito (Porto Rico), Centenário (Costa Rica), Vigia (Cuba), Matusalem (Cuba), Varadero (Cuba), Arecha Extra (Cuba), Legendário (Cuba), Bucanero 7 anos (Cuba), Bacardi Reserva (Porto Rico), Abuelo (Panamá), Mulata (Cuba), Conde de Cuba (Cuba), Cortez (Panamá), Santiago de Cuba (Cuba), Edmundo Dantas (Cuba), Flor de Caña (Nicarágua), Montilla Carta Cristal (Brasil), Bacardi (Porto Rico).

Estas amostras foram obtidas junto a ABRABE (Associação Brasileira de Bebidas) e ICIDCA (Instituto Cubano de Pesquisa em Derivados da Cana-de Açúcar).

A relação acima citada dos *rums* não segue a ordem de numeração relacionada nas análises.

3.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho, foram de pureza analítica de procedência Merck, J.T. Baker, Sigma ou Aldrich. As soluções padrão foram preparadas com água Milli-Q (ultrapura), Milipore, Bedford, MA, USA. Todas as vidrarias foram lavadas com Extran (Merck) e água Milli-Q. A filtração das amostras foi efetuada utilizando uma Membrana Millipore HA em éster de celulose, 0,45 µm de poro, 13 mm de diâmetro, branca, lisa. Todas as determinações analíticas foram realizadas experimentalmente em triplicata e seus valores foram retirados das médias das análises realizadas.

As soluções estoque padrão dos compostos analisados foram preparadas nas concentrações de 1000 mg.L⁻¹ e devidamente armazenados sob refrigeração em temperaturas de 5 - 7 °C. A partir destas soluções foram preparadas soluções mais diluídas.

As soluções padrão dos íons metálicos foram preparadas a partir de uma solução padrão estoque de 1000 mg.L⁻¹, Merck. Todas as soluções padrão de trabalho e as diluições foram preparadas com uma solução de ácido nítrico 5%.

Para a determinação cromatográfica foram utilizados padrões de grau analítico, e os solventes utilizados na preparação da fase móvel, metanol (MetOH), Ácido Acético (Ac. Acet), acetonitrila (ACN), todos grau HPLC.

3.3 Determinação dos Metais²³

A determinação dos metais foi realizada inicialmente com digestão ácida das amostras, sendo as soluções resultantes posteriormente analisadas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES- Inductively

Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometers) (Optima 3000 Dual View - Perkin Elmer) e em um espectrômetro de absorção atômica de chama (AAS - Varian). Os íons lítio (Li) e sódio (Na) foram determinados por AAS, e todos os demais magnésio (Mg), cálcio (Ca), zinco (Zn), bário (Ba), ferro (Fe), chumbo (Pb), manganês (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr), estrôncio (Sr), cádmio (Cd), cobre (Cu), foram determinados por ICP OES. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.3.1 Tratamento das Amostras

Todas as amostras, antes de serem analisadas foram tratadas com digestão ácida. Nessa digestão adicionou-se 5mL de ácido nítrico concentrado em 50mL de amostra que foi aquecida progressivamente sob controle, até um volume final de aproximadamente 5mL. Depois de resfriado, o volume foi transferido para um balão volumétrico de 25mL o qual foi completado com solução de ácido nítrico 5%. Depois da digestão, as amostras foram condicionadas em frascos apropriados para evitar contaminação das mesmas até a etapa de análise. Com o término da etapa de digestão de todas as 44 amostras o intervalo de tempo até a determinação dos metais não se prolongou por mais que 72 h.

3.3.2 Determinação por ICP OES/AAS: Condições Analíticas

Parte das análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES – Inductively Coupled plasma – Optical Emission Spectrometers) Optima 3000 Dual View – Perkin Elmer. A Tabela 5 apresenta

os parâmetros utilizados na determinação dos íons metálicos magnésio, cálcio, zinco, bário, ferro, chumbo, manganês, cobalto, níquel, cromo, estrôncio, cádmio e cobre.

Tabela 5. Parâmetros instrumentais do ICP OES

Parâmetros	Condições
Fluxo de Ar no nebulizador	0,8L.min ⁻¹
Potência de operação	1300W
Fluxo de Ar no resfriamento	0,5L.min ⁻¹
Fluxo de Ar no plasma	15L.min ⁻¹
Tipo de nebulizador	Pneumático concêntrico
Fluxo da amostra	1mL.min ⁻¹

A outra parte das análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Absorção Atômica Z-8100 Polarized Zeeman. As Tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros utilizados na determinação dos íons metálicos lítio e sódio respectivamente.

Tabela 6. Parâmetros instrumentais do AAS para o lítio

Parâmetros	Condições
Corrente da Lâmpada	10,0mA
Comprimento de Onda	670,8nm
Gás da Chama	C ₂ H ₂ – Ar sintético
Fluxo do gás da chama	1,7L . min ⁻¹
Pressão Oxidante	160kPa
Altura do queimador	7,5mm

Tabela 7. Parâmetros instrumentais do AAS para o sódio

Parâmetros	Condições
Corrente da Lâmpada	10,0 mA
Comprimento de Onda	589nm
Gás da Chama	C ₂ H ₂ – Ar sintético
Fluxo do gás da chama	2,2L.min ⁻¹
Pressão Oxidante	160kPa
Altura do queimador	7,5mm

3.3.3 *Curvas de Calibração*

As curvas de calibração para análise dos metais foram preparadas por diluição da solução padrão estoque de 1000 mg.L⁻¹ até as concentrações desejadas e específicas para cada metal descrita nas Tabela 8 e 9. As curvas analíticas foram obtidas através de uma faixa de linearidade de concentração, que foi escolhida baseada no nível de concentração presente dos analitos nessas amostras descrito na literatura²³.

Para tanto, escolheu-se trabalhar com padrão externo para quantificação. As amostras que apresentam teores fora do limite da curva foram diluídas até uma concentração no intervalo dos pontos da curva analítica. Os valores encontrados para os coeficientes de correlação, bem como a concentração e o comprimento de onda (ICP OES) destes elementos estão descritos nas tabelas já citadas acima.

Tabela 8. Condições analíticas e coeficientes de correlação das curvas de calibração (ICP OES)

Elemento	Comprimento de onda λ (nm)	Coeficiente de Correlação	Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹)
Magnésio	279,079	1,000	0,5 – 25,0
Cálcio	317,933	1,000	0,5 – 25,0
Zinco	213,856	0,999	0,025 - 5,0
Bário	233,527	0,999	0,025 - 5,0
Ferro	239,562	0,999	0,025 - 5,0
Chumbo	220,353	0,999	0,025 - 5,0
Manganês	260,569	0,999	0,025 - 5,0
Cobalto	238,892	0,999	0,025 - 5,0
Níquel	232,003	0,999	0,025 - 5,0
Cromo	206,158	0,999	0,025 - 5,0
Estrôncio	232,235	0,999	0,025 - 5,0
Cádmio	226,502	0,999	0,025 - 5,0
Cobre	324,754	0,999	0,025 - 5,0

Tabela 9. Condições analíticas da curva de calibração do lítio e sódio (AAS)

Elemento	Coeficiente de Correlação	Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹)
Lítio	0,998	0 - 3,0
Sódio	0,999	0,2 - 10,0

3.4 Determinação dos Compostos Fenólicos⁵⁵

Para determinação desses compostos em amostras de *rums*, foi desenvolvida no Laboratório para o Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA), uma metodologia para analisar compostos fenólicos, utilizando a cromatografia líquida, associado a ela os dois detectores, o de UV-Vis *Diode Array* e o de Fluorescência²⁸.

Os compostos fenólicos estudados neste trabalho foram: Ácido Gálico, Ácido Vanílico, Vanilina, Seringaldeído, Escopoletina, Coumarina, Sinapaldeído, Trans-Resveratrol, Quercetina, Eugenol, Miricetina, Ácido Elágico, Coniferaldeído, Ácido Serínico, Catequina e Epicatequina.

Todas as amostras foram previamente filtradas e a determinação dos compostos fenólicos foi realizada por cromatografia líquida com injeção direta.

3.4.1 Determinação por HPLC equipamento e condições de análise

Para as análises quantitativas, soluções padrão estoque foram preparadas em metanol. Para tanto, optou-se pelo uso do modo gradiente de eluição. As soluções utilizadas como fase móvel foram:

Fase A: Água 98% + Ácido Acético 2%

Fase B: Metanol 70% + Água 28% + Ácido Acético 2%

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu, equipado com duas bombas modelo LC – 10AD com controlador de sistema SCL – 10AVP, o sistema de injeção Rheodyne modelo 7725i com loop de 20 µL e dois detectores associados, o de fluorescência modelo RF – 551 Shimadzu com lâmpada de xenônio e

cela de quartzo para fluxo de 12 μL e o UV-Vis SPD-M6A Shimadzu acoplados em linha.

A separação dos compostos fenólicos foi realizada utilizando-se uma coluna de fase reversa C18 Shimpack VP-ODS com 250 mm de comprimento por 2 mm de espessura com diâmetro de partículas 2,5 μm . O fluxo utilizado para determinação dos compostos fenólicos foi de 0,3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O gradiente usado nessa análise foi o representado pela Figura 3 descrito na Tabela 10. O gradiente utilizado na análise foi adaptado de um já descrito na literatura⁵⁵.

A escolha dos comprimentos de onda foi determinada através dos resultados obtidos em análises de cada composto isoladamente. Foram ajustados os detectores de fluorescência para excitação em 280 nm e emissão em 313 nm. Tendo em vista que o detector de fluorescência é muito mais sensível e seletivo do que o de UV-Vis, a utilização conjunta desses dois detectores evitou os problemas de quantificação devido à seletividade do detector de fluorescência nos casos de co-eluição entre os picos de vanilina e epicatequina que foram observados no mesmo tempo de retenção.

Figura 3. Representação do gradiente de análise dos compostos fenólicos por HPLC.

Tabela 10. Gradiente utilizado na determinação dos compostos fenólicos por HPLC

Tempo/min	% da fase B
0,01	0,00
3,0	0,00
25,0	40,0
43,0	60,0
55,0	60,0
60,0	80,0
65,0	80,0
67,0	0,00
70,0	stop

Diversos artigos foram publicados descrevendo estudos realizados utilizando sistemas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), do inglês *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)* na análise de compostos fenólicos em chás, bebidas destiladas alcoólicas ou não e em diversos alimentos²⁵⁻²⁹. O uso do detector de fluorescência em série com o detector de UV-Vis, permitiu um aumento na seletividade e sensibilidade na determinação desses compostos²⁸.

3.5 Determinação de Caramelo

As análises de caramelo foram realizadas diluindo-se as amostras de *rums* com solução alcoólica 40% na proporção de 1:20. Para tal experimento foi utilizado um

Espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U-3501, com aquisição dos espectros no intervalo entre 210 a 400 nm cela de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico.

A quantificação do caramelo está baseado no método proposto por Boscolo³³, que usa a razão entre as absorbâncias em comprimentos de onda de 210 e 282 nm ($A_{210\text{nm}} / A_{282\text{nm}}$) igual a $4,2 \pm 0,5$. A contribuição das substâncias extraídas do carvalho em $\lambda=282\text{nm}$ pode ser estimada dividindo a absorbância em $\lambda = 210 \text{ nm}$ por 4,2. Assim o teor de caramelo pode ser estimado através da Equação 1.

$$CC = DF [A_{282} - (A_{210} / 4,2)] / CA_{282} \quad \textbf{Equação 1}$$

CC = Concentração de Caramelo

DF = Fator de Diluição das Amostras

CA = Coeficiente de Extinção do Caramelo ($8,0\text{L.g}^{-1}\text{cm}$) $\lambda = 282$.

3.6 Determinação dos Álcoois, Ácido Acético, Acetato de Etila, Acetona e Acroleína

A determinação dos álcoois e dos demais compostos foram realizadas utilizando-se um Cromatógrafo Gasoso (CG) associado a um Detector de Ionização de Chama (FID). A temperatura do detector, do injetor e do forno foi fixada em 240 °C. A rampa de aquecimento teve início com 40 °C e temperatura inicial por 2 minutos, aumentando 10 °C por minuto até a temperatura final de 240 °C e permanecendo nessa temperatura por 4 minutos. O volume injetado foi de 1,0 µL de amostra, o gás de arraste foi o hidrogênio com um fluxo de $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$, trabalhando com *split* na razão de 1:20.

Essa metodologia foi adaptada de uma já existente que analisa cachaça e *rum* utilizando a cromatografia gasosa associada ao FID³⁶.

O cromatógrafo gasoso utilizado foi um HP modelo 5890 com detector de ionização de chama (FID), com uma coluna capilar HP-Carbowax de 25 m de comprimento, e 0,22 mm de diâmetro interno. As identificações foram efetuadas através do tempo de retenção utilizando o método de adição de padrão.

Os compostos analisados foram: Acetona, Acroleína, Acetato de Etila, Metanol, 2-Butanol, Propanol, Isobutanol, 1-Butanol, Álcool Isoamílico e Ácido Acético. A quantificação dos mesmos foi efetuada através de adição de padrão utilizando soluções estoque preparadas a partir de reagentes com grau de pureza cromatográfico.

Nenhum tratamento prévio foi efetuado na amostra e optou-se trabalhar com injeção direta. Todas as amostras de *rum* foram filtradas utilizando uma Membrana Millipore.

3.7 Determinação dos Aldeídos e Cetonas^{40, 41}

A determinação dos aldeídos e cetonas foi realizada utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência na análise. Os compostos analisados foram: acetilcetona (2,4-pentanodiona), acetaldeído (acetal), benzaldeído (benzal), butiraldeído (butanal), 2,3-butanodiona monoxime (biocetil monoxime), ciclopentanona, formaldeído (formal), furfuraldeído (furfural), propionaldeído (propional), crotonaldeído (2-buteral), valeraldeído (pentanal), isovaleraldeído (3-metilbutiraldeído), isobutiraldeído (2-metilpropionaldeído), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), acetofenona (metil-fenil-cetona), metil-isoamilcetona.

3.7.1 Preparo das soluções e dos padrões para análise

O método de derivatização utilizado possui como característica básica a reação com grupos carbonila e a formação das hidrazonas correspondentes. Os derivados da 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foram obtidos conforme o procedimento descrito abaixo:

Preparo da solução de 2,4-DNPH e dos seus derivados

Foram pesados 10 g de 2,4-DNPH e dissolvidos em 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Posteriormente adicionou-se 70mL de água Milli-Q e 250 mL de etanol 95%. Separadamente, foi pesado 1 g de padrão ou (1 mL) e adicionado 40mL de etanol 95%, em seguida foram adicionados 35mL da solução de 2,4-DNPH preparada anteriormente.

Para a purificação das hidrazonas formadas, realizou-se um procedimento de recristalização com etanol 95% a quente, e em seguida testado seu grau de pureza através de injeções individuais dos compostos no HPLC.

A reação de formação das hidrazonas a partir da 2,4-DNPH está representada na Figura 4. Essa reação ocorre em meio ácido com a liberação de uma molécula de água.

Figura 4. Reação de derivatização dos aldeídos e cetonas.

3.7.2 Determinação Cromatográfica dos Aldeídos e Cetonas

Na determinação dos aldeídos e cetonas utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu equipado com uma bomba modelo LC 10-AD associado a uma caixa de mistura, com um sistema de injeção Rheodyne modelo 7725i e loop de 20 μL . Acoplado ao conjunto, um detector Shimadzu de UV-Vis Diode Array modelo SPD-M6A.

A separação foi efetuada utilizando uma coluna ODS-C18 Resolve com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 5 μm de partícula. A fase móvel foi Fase A: Água e Fase B: Metanol:Acetonitrila (8:2) e fluxo de 1,0mL por minuto. O gradiente de eluição está descrito na Tabela 11 e representado pela Figura 5.

Figura 5. Gráfico do gradiente de eluição utilizado na análise dos aldeídos e das cetonas.

A conversão quantitativa dos aldeídos e cetonas nas bebidas alcoólicas em suas correspondentes hidrazonas é garantida com o uso de solução de 2,4-DNPH em excesso. Os aldeídos e cetonas-2,4-DNPH foram quantificados nas amostras de *rum* utilizando o método de adição de padrão com detecção em $\lambda=365$ nm com exceção da acetilcetona onde o comprimento de onda monitorado foi $\lambda=310$ nm.

Tabela 11. Gradiente utilizado nas análises dos aldeídos e cetonas por HPLC

Tempo (min)	% da Fase B
0,1	60%
9,0	60%
15,0	70%
17,0	70%
19,0	75%
25,0	75%
27,0	80%
29,0	80%
34,0	85%
36,0	85%
38,0	90%
44,0	60%
49,0	60%
50,0	stop

Para as análises quantitativas, soluções padrão foram obtidas por diluição das soluções estoque de 1000 mg.L^{-1} de cada composto preparadas em acetonitrila e armazenadas em temperatura de 6°C .

3.8 Métodos Quimiométricos

O teor dos analitos quantificados nas amostras constituem conjunto de dados multivariados que foram interpretados utilizando-se PCA, HCA, PLS-DA, LDA, QDA e FA. Com os valores obtidos experimentalmente, construiu-se uma matriz de dados (44 x 61), na qual as 44 amostras foram dispostas em linhas e os 61 analitos (variáveis) em colunas.

Os dados experimentais originais foram preprocessados através do método de normalização de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma importância, ou seja, o mesmo peso.

As análises quimiométricas foram processadas utilizando o programa Minitab R14 (*Minitab Inc.*).

4.0 RESULTADOS e DISCUSSÃO

As análises quantitativas realizadas neste trabalho para o conhecimento do perfil químico do *rum* estão dispostas da seguinte forma: resultados obtidos com a determinação dos compostos fenólicos, de íons metálicos, de aldeídos e cetonas, de álcoois, acetato de etila e ácido acético, de caramelo e os respectivos tratamentos estatísticos empregando técnicas quimiométricas.

4.1 Compostos Fenólicos

A eficiência do método na determinação dos compostos na presente matriz *rum*, foi avaliada a partir dos resultados obtidos durante a análise. As Figuras 6 e 7 representam o perfil cromatográfico dos padrões dos compostos fenólicos nas ordens respectivas de eluição.

Figura 6. Perfil dos padrões cromatográficos com detector UV-Vis $\lambda = 280$ nm. Coluna C18 Shimpack VP-ODS 25 cm x 2 mm e 2,5 μm d.i. Fase móvel metanol: água: ácido acético 70:28:2, injeção direta com fluxo $0,3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 1- Ácido Gálico, 2- Catequina, 3- Ácido Vanílico, 4- Vanilina, 5- Epicatequina, 6- Ácido Serínico, 7- Siringaldeido, 8- Escopoletina, 9- Cumarina, 10-Sinapaldeido, 11- Coniferaldeido, 12- Trans-Resveratrol, 13- Ácido Elágico, 14- Mirecetina, 15- Quercetina, 16- Eugenol.

Figura 7. Perfil dos padrões cromatográficos com detector de fluorescência. 2-Catequina e 5-Epicatequina. Coluna C18 Shimpack VP-ODS 25 cm x 2 mm e 2,5 μm d.i. Fase móvel metanol: água: ácido acético 70:28:2, injeção direta com fluxo 0,3mL.min⁻¹, concentração 10mg.L⁻¹.

A título de ilustração, a Figura 8 apresenta um cromatograma para os compostos fenólicos em uma amostra de *rum*.

Figura 8. Perfil cromatográfico dos polifenóis em *rum*, utilizando-se o detector de UV-Vis $\lambda = 280$ nm. Coluna C18 Shimpack VP-ODS 25 cm x 2 mm e 2,5 μ m d.i. Fase móvel metanol: água: ácido acético 70:28:2, injeção direta com fluxo 0,3mL.min⁻¹, concentração 10mg.L⁻¹.

Conforme já mencionado anteriormente, os compostos fenólicos analisados foram detectados simultaneamente com o detector de UV-Vis, com exceção da catequina e epicatequina que foram detectados por fluorescência, acoplados em linha.

O limite de detecção representado pela Tabela 12, foi calculado através de sucessivas diluições da solução padrão até uma relação sinal: ruído na proporção de 3:1⁵⁶.

Não foi possível a quantificação do ácido gálico nesse trabalho devido a presença de um intenso pico cromatográfico, possivelmente caramelo em $\lambda = 280\text{nm}$, que interferiu na determinação por aparecer no mesmo tempo de retenção.

A quantificação dos compostos fenólicos foi realizada pelo método de adição de padrão, e as bandas cromatográficas foram identificadas por meio de comparação dos tempos de retenção obtidos em análises de injeções individuais de cada composto, análise de um padrão multi-elementar contendo todos os compostos e também pela comparação dos espectros individuais de cada composto. O limite de quantificação demonstrado na Tabela 12 foi calculado baseando-se na relação 10:1 do sinal ruído⁵⁶.

Tabela 12. Limite de quantificação e detecção dos compostos fenólicos analisados

Composto	Limite de Detecção (mg.L ⁻¹)	Limite de Quantificação (mg.L ⁻¹)
Vanilina	0,079	0,15
Ácido Vanílico	0,30	0,70
Sinapaldeído	0,50	0,70
Seringaldeído	0,15	0,50
Ácido Seringico	0,079	0,30
Coniferaldeído	0,15	0,50
Catequina	0,025	0,060
Epicatequina	0,025	0,060
Coumarina	0,079	0,30
Miricetina	0,70	1,0
Elgenol	0,50	0,70
Ácido Gálico	0,30	0,70
Ácido Elágico	0,70	1,0
Escopoletina	0,50	0,70
Trans - Resveratrol	0,50	0,70
Quercetina	0,70	1,0

Os limites de detecção e quantificação são adequados, baseando-se em estudos reportados na literatura, para a determinação de compostos fenólicos nas amostras de *rums*. Na Tabela 1 do Apêndice1, estão reunidos os teores do ácido gálico, ácido vanílico, vanilina, ácido serínico, seringaldeído, escopoletina, coumarina e sinapaldeído, e na Tabela 2 do Apêndice 1 apresentam os teores do coniferaldeído,

trans-resveratrol, ácido elágico, mirecetina, quercetina, eugenol, catequina e epicatequina. Na Tabela 13 estão representados os valores médios e a mediana dos compostos fenólicos analisados.

Tabela 13. Valores de média e mediana dos compostos fenólicos em amostras de rum(mg.L⁻¹)

Composto	Média	Mediana	Maior Valor	Menor Valor
Ácido Gálico	NQ	NQ	NQ	NQ
Ácido Vanílico	0,781	ND	3,70	0,119
Vanilina	0,946	0,633	6,74	0,0703
Ácido Seringico	1,95	ND	7,37	0,323
Seringaldeído	3,94	3,44	33,6	0,0845
Escopoletina	ND	ND	ND	ND
Coumarina	ND	ND	ND	ND
Sinapaldeído	0,643	ND	0,643	0,643
Coniferaldeído	0,971	ND	2,27	0,340
Trans-Resveratrol	ND	ND	ND	ND
Ácido Elágico	ND	ND	ND	ND
Mirecetina	ND	ND	ND	ND
Quercetina	ND	ND	ND	ND
Eugenol	ND	ND	ND	ND
Catequina	0,214	<LQ	0,848	0,0716
Epicatequina	0,251	<LQ	0,729	0,0654

4.2 Álcoois, Acetato de Etila, Acroleína, Acetona e Ácido Acético

A análise dos álcoois foi realizada utilizando um Cromatógrafo Gasoso com detector de Ionização de Chama (FID).

A Tabela 3, Apêndice1, apresenta os valores de concentração em mg.L^{-1} para estes compostos nas diversas amostras de *rum*. A Tabela 14 apresenta valores médios e mediana para os teores desses compostos.

Tabela 14. Valores de média e mediana dos álcoois, acetato de etila, acroleína, acetona e ácido acético (mg.L^{-1})

Analitos	Média	Mediana	MaiorValor	Menor Valor
Acroleína	6,88	7,83	30,7	1,28
Acetona	1,50	0,112	5,80	0,112
Acetato de Etila	79,8	46,0	564	1,32
Metanol	18,4	ND	34,7	1,64
2-Butanol	17,8	ND	65,8	1,62
1-Propanol	73,5	176	343	1,32
Isobutanol	81,2	121	553	1,02
1-Butanol	24,7	0,834	184	0,834
Álcool Isoamílico	270	192	2046	1,57
Ácido Acético	178	164	827	1,75

De modo geral os valores calculados distanciam-se um pouco do limite estabelecido para alguns compostos. Contudo considerando apenas os *rums* cubanos apenas cerca de 30% não atendem aos parâmetros da legislação²⁴.

Ainda assim é possível observar que o álcool isoamílico e o ácido acético apresentam os teores mais elevados encontrados nos *rums*. O 2-butanol não foi detectado em muitas amostras, enquanto que o acetato de etila está presente em todas as amostras a exceção de apenas uma. Observando-se a Tabela 3 do Apêndice 1, de modo geral não é possível precisar diferenças marcante entre os tipos de *rums* cubanos e os demais, pois os valores são próximos.

Outro composto importante de se observar é o metanol. Sua presença na bebida é regulamentada em 20 mg por 100 mL a.a., mas esse composto não foi detectado na maioria das amostras. Contudo nas amostras em que sua presença foi confirmada seu teor foi relativamente alto, variando entre menor quantificado de <LQ (0,80mg.L⁻¹) e maior de 34,7 mg.L⁻¹.

A acroleína é um composto considerado carcinogênico, e sua presença está limitada em 5 mg por 100 mL de a.a.. Seus teores nas amostras de *rum* a exceção de duas com 6,93 e 7,13 mg por 100 mL de a.a., apresentaram valores abaixo do que a legislação brasileira estipula.

A acidez total é expressa em termos da concentração de ácido acético limitado em 150 mg por 100mL de a.a. em acordo com o que a legislação brasileira estipula para aguardentes. As amostras de *rum* analisadas seguem vigorosamente as características estipuladas. A presença de ácido acético está dentro dos limites estabelecidos com exceção de duas amostras que indicaram valores em 206,6 e 165,3 mg/100mL a.a..

A Tabela 15, relaciona os compostos analisados de acordo com seus respectivos tempos de retenção.

Tabela 15. Apresentação dos compostos com seus devidos tempos de retenção

Compostos Analisados	Tempo de Retenção(min)
Acetona	1,9
Acroleína	2,2
Acetato de Etila	2,5
Metanol	2,6
2-Butanol	4,3
Propanol	4,6
Isobutanol	5,6
1-Butanol	6,5
Álcool Isoamílico	7,4
Ácido Acético	11,1

A Figura 9 apresenta o perfil cromatográfico (GC-FID) apresentado pelos padrões para a análise de álcoois, acetato de etila, ácido acético, acetona e acroleína.

Figura 9. Perfil cromatográfico dos padrões com GC-FID obtido com injeção direta. Coluna HP-Carbowax de 25m x 0,22 μ d.i. e rampa de aquecimento 40 °C (2 min.) $\rightarrow$ 10 °C / min $\rightarrow$ 240 °C (4 min.), concentração de 100mg.L⁻¹, utilizando o hexanol como Padrão Interno. 1- Acetona, 2- Acroleína, 3- Acetato de Etila, 4- Metanol, 5- Etanol, 6- 2-Butanol, 7- Propanol, 8- Isobutanol, 9- 1-Butanol, 10- Álcool Isoamílico, 11- Hexanol, 12- Ácido Acético.

A Figura 10 ilustra o perfil da análise dos compostos acima citados, em uma amostra de *rum* produzido em Cuba.

Figura 10. Perfil cromatográfico de uma amostra de *rum* com GC-FID obtido com injeção direta. Coluna HP-Carbowax de 25m x 0,22 μ d.i. e rampa de aquecimento 40 °C (2 min.) $\rightarrow$ 10 °C / min $\rightarrow$ 240 °C (4 min.), concentração de 100mg.L⁻¹, utilizando o hexanol como Padrão Interno. A numeração segue a descrita na figura anterior para os padrões.

Os limites de quantificação e detecção determinados experimentalmente estão reunidos na Tabela 16, abaixo relacionada. Na determinação dos mesmos considerou-se a relação sinal ruído já citada em outros procedimentos.

Tabela 16. Limites de quantificação e detecção para alguns dos componentes da fração orgânica (mg.L⁻¹)

Compostos	Limites de Quantificação	Limites de Detecção
Analizados	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Acetona	0,16	0,047
Acroleína	0,64	0,20
Acetato de Etila	0,65	0,20
Metanol	0,80	0,24
2-Butanol	0,80	0,24
Propanol	0,65	0,20
Isobutanol	0,50	0,15
1-Butanol	0,40	0,13
Álcool Isoamílico	0,78	0,23
Ácido Acético	0,87	0,26

4.3 Metais

A legislação brasileira estabelece limites apenas para dois dos metais analisados o cobre em 5 mg .L⁻¹, chumbo em 200 µg .L⁻¹ e As 100 µg .L⁻¹. Isso indica uma falha na legislação, pois outros compostos como cromo dentre outros deveriam ser monitorados pelos efeitos prejudiciais a saúde atribuídos a eles²¹.

Nas Tabelas 4 e 5 do Apêndice 1, estão apresentadas as concentrações dos metais analisados. Abaixo, na Tabela 17 estão relacionados os valores médios e mediana dos metais analisados.

Tabela 17. Valores de média e mediana dos íons metálicos (mg.L⁻¹)

Metais	Média	Mediana	Maior Valor	Menor Valor
Li	ND	ND	ND	ND
Mg	0,312	<0125	2,06	<0125
Na	11,2	10,1	34,9	0,512
Ca	0,801	0,537	3,23	<0125
Zn	0,0703	0,0323	0,570	<0,0100
Ba	<0,125	<0,125	<0,125	ND
Fe	0,117	0,0605	0,648	<0,0100
Pb	<0,0100	<0,0100	0,0158	ND
Mn	0,0212	<0,0130	0,119	<0,0130
Co	ND	ND	ND	ND
Ni	ND	ND	ND	ND
Cr	ND	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	ND	ND
Sr	0,0407	0,0322	0,0965	0,0118
Cu	0,302	<0,125	2,76	<0,125

O cobre e o chumbo foram detectados com valores máximos respectivos de 2,76 e 0,0158 e mínimo < LQ. O lítio não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas e cobalto, níquel, cromo e cádmio foram detectados apenas em poucas amostras apresentando concentração sempre abaixo de 0,0590 mg.L⁻¹.

A presença dos metais bário, estrôncio, chumbo, zinco, cálcio, sódio, ferro, cobre e magnésio foram detectados em concentrações diferentes para os dois grupos de bebidas (*rums* cubanos e não cubanos), sugerindo que talvez estes elementos possam vir a ser considerados como discriminantes químicos. Por outro lado os teores de manganês, cobalto, cromo, cádmio e níquel apresentam valores muito próximos sugerindo que sua utilização como discriminantes químicos talvez não resulte em uma boa distinção.

Os limites de quantificação e detecção para os ions metálicos analisados estão relacionados na Tabela 18.

Tabela 18. Limites de quantificação e detecção dos íons metálicos mg. L⁻¹

Metais	Limite de Quantificação	Limite de Detecção
	mg.L ⁻¹	mg. L ⁻¹
Li	0,125	0,0380
Mg	0,125	0,0370
Na	0,200	0,0770
Ca	0,125	0,0370
Zn	0,0100	3,00E-03
Ba	0,125	0,0370
Fe	0,0100	3,00E-03
Pb	0,0100	3,00E-03
Mn	0,0130	4,00E-03
Co	0,0100	3,00E-03
Ni	0,0100	3,00E-03
Cr	0,0100	3,00E-03
Cd	0,0100	3,00E-03
Sr	0,0100	3,00E-03
Cu	0,125	0,0370

4.4 Aldeídos e Cetonas

Nas Tabelas 6 e 7 do Apêndice1, apresentam os valores de concentração para os aldeídos e cetonas analisados, em mg.L⁻¹. Na Tabela 1 do Apêndice 2, está disposto o grau alcoólico de cada *rum* utilizado na conversão dos valores para mg/100mL a.a..

Segundo a legislação brasileira²⁴ os aldeídos totais são expressos em termos de acetaldeído cujo limite está estabelecido em 30 mg / 100 mL a.a.. A soma de furfural e 5- hidroximetilfurfural está fixada em 5 mg /100 mL a.a.

Através da Tabela 6, Apêndice 1, é possível observar que a presença de acetilcetona no *rum* foi detectada em apenas duas amostras que apresentaram teores de 1,65 e 4,45 mg.L⁻¹. O furfuraldeído foi detectados em poucas amostras e seu valor máximo detectado foi de 84,1 e mínimo de 3,05 mg.L⁻¹ valor este elevado. O 5-HMF foi encontrado em quase todos os *rums* com valor máximo de 269 e mínimo de 0,232 mg.L⁻¹. Pela legislação²⁴ a soma desses dois congêneres não pode ultrapassar 5mg/100mL a.a. como foi mencionado anteriormente. Assim de quase todas as amostras de *rum* analisados apenas 13 se apresentou fora do padrão de limite estabelecido para esses compostos. As amostras discordantes apresentaram valores próximos ao do limite estipulado pela legislação²⁴.

Dos teores de aldeídos totais, expressos em acetaldeído (30mg/100mL a.a.) os *rums* apresentaram valores máximos de 142E+01 e mínimo de 2,14 mg.L⁻¹. Apenas 3 amostras se apresentaram acima do limite exigido pela legislação.

O formaldeído, o propionaldeído e a 2,3-butanodiona apresentaram teores diferentes entre as amostras, sugerindo que talvez os mesmos possam vir a ser discriminantes químicos na separação. Esses compostos apresentaram respectivamente teores máximos de 12,7; 3,40; 72,6 mg.L⁻¹ respectivamente e mínimos de 0,140; 0,240 e <LQ(0,120) mg.L⁻¹, respectivamente.

A metil-isoamilcetona não foi detectada, com exceção de uma amostra que apresentou valor de concentração próximo a 7 mg.L⁻¹. O crotonaldeído, ciclopentanona e acetofenona foram detectados em metade das amostras. Foram observados valores máximos de concentração de 137 mg.L⁻¹ e mínimo abaixo do limite de quantificação

para o crotonaldeído, máximo de 4,19 e mínimo de 0,150 mg.L⁻¹ para a ciclopentanona, e máximo em 23,2 mg.L⁻¹ e mínimo abaixo do limite de quantificação para a acetofenona.

Isobutiral+Butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído foram detectados e quantificados apresentando distantes teores entre as diversas amostras. O teor de isobutiraldeído e butiraldeído é calculado pela soma dos dois analitos, pois os dois apresentam tempos de retenção muito próximos.

A Figura 11 mostra o perfil cromatográfico dos padrões de aldeídos e cetonas e a ordem de eluição em que os mesmos foram detectados com o detector de UV-Vis selecionado no comprimento de onda de 365nm.

Figura 11. Perfil cromatográfico dos padrões de aldeídos e cetonas monitorados em $\lambda=365\text{nm}$. Coluna ODS-C18 Resolve 25cm x 4,6 mm e $5\mu\text{m}$ d.i. Fase móvel água, metanol : acetonitrila (8:2). Injeção direta, fluxo $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, concentração $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
 1- Acetilcetona, 2- Formaldeído, 3- 5-HMF, 4- Acetaldeído, 5- Furfural, 6-Propionaldeído, 7-2,3-butanodionamonixime, 8-Crotonaldeído, 9+10- Butiral+Isobutiraldeído, 11- Ciclopentanona, 12- Isovaleraldeído, 13- Benzaldeído, 14- Valeraldeído, 15- Acetofenona, 16- Metil-isoamilcetona.

A Figura 12 apresenta o cromatograma dos aldeídos e cetonas em uma amostra de *rum* cubano.

Figura 12. Perfil cromatográfico de uma amostra de aldeídos e cetonas monitorados em $\lambda=365\text{nm}$. Coluna ODS-C18 Resolve 25cm x 4,6 mm e 5 μm d.i. Fase móvel água, metanol : acetonitrila (8:2). Injeção direta, fluxo 1.0mL .min⁻¹, concentração 10mg.L⁻¹.

A Tabela 19 apresenta o tempo de retenção dos aldeídos e cetonas analisados e seus respectivos valores de limites de quantificação e detecção.

Tabela 19. Valores de tempo de retenção e limites de quantificação e detecção em mg.L⁻¹

Compostos	Limites de	Limites de	Tempo de
Analizados	Quantificação	Deteccção	Retenção
Acetilcetona	0,810	0,240	9,40
Formaldeído	0,0700	0,0200	12,8
5-HMF	0,120	0,0400	14,2
Acetaldeído	0,400	0,120	17,4
Furfuraldeído	0,600	0,180	22,5
Propionaldeído	0,0500	0,0200	22,7
2,3-Butanodiona	0,120	0,0400	23,7
Crotonaldeído	0,300	0,0900	26,0
Isobutiral+Butiraldeído	0,0700	0,0200	27,0
Ciclopentanona	0,0800	0,0300	28,1
Isovaleraldeído	0,0600	0,0200	31,0
Benzaldeído	0,200	0,0600	31,6
Valeraldeído	0,150	0,0500	32,7
Acetofenona	0,330	0,0900	35,2
Metil-isoamilcetona	0,700	0,200	42,0

4.5 Caramelo

A quantificação do caramelo nas amostras de *rum* seguiu o procedimento descrito no item 3.5. O limite de quantificação para o método utilizado para a determinação do caramelo é de 0,200 g.L⁻¹. Quando em concentrações inferiores a este valor, o método é indicado apenas para finalidade qualitativas ou semi-quantitativas.

Os valores negativos de concentração obtidos através dos espectros de ultravioleta foram substituídos por 0,00 para fins de análise quimiométrica. Segundo Boscolo³³ as concentrações entre 0,4 - 2,0 g.L⁻¹ a incerteza para o método é menor que 10%.

A Tabela 20 reúne os valores de teores de caramelo encontrados nas amostras de *rum* em mg.L⁻¹. Os valores de concentração variam de 1,95E+03 a 0,00 mg.L⁻¹.

Tabela 20. Concentração de caramelo presente nas amostras de *rum* em mg.L⁻¹

Amostras	Caramelo	Amostras	Caramelo
1	7,70	23	229
2	58,7	24	28,5
3	1,08E+03	25	473
4	1,62E+03	26	213
5	193	27	1,44E+03
6	815	28	1,14E+03
7	213	29	1,29E+03
8	0,00	30	86,2
9	103	31	569
10	48,0	32	1,05E+03
11	7,08	33	792
12	923	34	15,6
13	0,00	35	179
14	366	36	313
15	264	37	618
16	1,93E+03	38	273
17	301	39	277
18	2,69	40	729
19	178	41	678
20	667	42	1,95E+03
21	12,0	43	731
22	1,09E+03	44	0,00

4.6 Análises Quimiométricas

A aplicação de técnicas quimiométricas para classificação de bebidas por origem geográfica, foi aplicada por Latorre et al. (1994) no estudo de vinhos do noroeste da Espanha. Foram analisado quarenta e duas amostras de vinho e utilizados sete metais (lítio, rubídio, sódio, potássio, manganês, ferro e cálcio) como discriminadores. Esta análise foi efetuada empregando-se principalmente as técnicas: *Cluster Analysis (HCA)*, *Principal Component Analysis (PCA)*, e *Linear Discriminant Analysis (LDA)*⁸. Eles concluíram que a concentração dos metais presentes no vinho da Galicia são diferentes dos teores encontrados nos vinhos da Rías Baixas, pois a composição mineral é influenciada por vários fatores como as práticas de fertilização e as condições do processo de produção da bebida. Os metais que contribuíram mais significativamente para essa separação foram cálcio, sódio, potássio e ferro. O lítio e o rubídio não demonstraram relevantes para esta tipificação. As análises de PCA e HCA revelaram a formação de grupos entre as amostras de acordo com seu tipo.

Os valores médios, de mediana, superiores e inferiores dos analitos que foram significativos na avaliação quimiométrica estão representados na Tabela 21 abaixo apresentada. Os descritores químicos relacionados na Tabela 21 foram os descritores utilizados na classificação do *rum*, ou seja, os analitos que se apresentaram com significância na separação.

Os resultados obtidos mostram algumas semelhanças e também diferenças entre as amostras de categorias diferentes. Desta forma, para uma avaliação mais minuciosa destas semelhanças e diferenças entre os *rums* das mais variadas procedências geográficas, foram realizadas análises multivariadas dos resultados analíticos.

Tabela 21. Valores de média, mediana, maiores e menores valores dos compostos com características de descritores químicos em mg.L⁻¹

Descritores Químicos de Classificação (mg.L ⁻¹)	Média	Mediana	Maior Valor	Menor Valor
Acetona	1,50	0,112	5,80	0,112
Ácido Seringico	1,95	ND	7,37	0,323
1-Propanol	73,5	176	343	1,32
Acetaldeído	216	35,9	584E+01	2,15
Ca	0,801	0,537	3,23	<0,125
Crotonaldeído	15,4	<LQ	137	0,570
Ciclopentanona	1,31	ND	4,20	0,156
Pb	<0,0100	<0,0100	0,0158	ND
Acetato de Etila	79,8	46,0	564	1,32
Caramelo	521	289	195E+01	<0,0200
2-Butanol	17,8	ND	65,8	1,62
Mn	0,0212	<0,0130	0,119	<0,0130
Na	11,2	10,1	34,9	0,512
Sr	0,0407	0,0322	0,0965	0,0118
1-Butanol	24,7	0,834	184	0,834
Vanilina	0,946	0,633	6,74	0,0703
Zn	0,0703	0,0323	0,570	<0,0100
Ba	<0,125	<0,125	<0,125	ND
Catequina	0,214	<LQ	0,848	0,0716
Epicatequina	0,251	<LQ	0,729	0,0654
Álcool Isoamílico	270	192	205E+01	1,57
Ácido Vanílico	0,781	ND	3,70	0,119
Isobutanol	81,2	121	553	1,02

A discussão dos resultados analíticos para os metais, os compostos fenólicos, o caramelo, os álcoois, o ácido acético, o acetato de etila, as cetonas e os aldeídos foi efetuada da seguinte forma:

I. Pré-tratamento dos Dados

- Normalização

II. Análises Exploratórias

- PCA, HCA, FA, PLS

III. Análises de Classificação

- LDA e QDA

4.6.1 Aplicação dos Métodos Qimiométricos

As análises exploratórias foram realizadas utilizando a matriz de dados descrita anteriormente, com 44 amostras de 18 países diferentes, envelhecidos e não envelhecidos e 61 variáveis mencionadas anteriormente $X_{ij} = (i = 44 \text{ e } j = 61)$.

Das 44 amostras de *rum* apresentadas na divisão em dois grupos rums cubanos (18 amostras) e rums não cubanos (26 amostras).

4.6.2 Pré-processamento de dados

A normalização dos dados é realizada dividindo cada variável por uma constante, divide-se cada valor original pela soma de todos os valores absolutos das médias, ou dividir cada valor original pela soma dos quadrados de todos os valores das variáveis da mesma linha⁵⁷.

4.6.3 Análises Exploratórias

Os métodos exploratórios enfatizam visualizações gráficas dos dados, realçando feições características e permitindo ao analista detectar padrões, relações, entre outras particularidades. Portanto, no contexto de análise espacial de dados, os resultados são apresentados em forma de mapas ou gráficos⁵⁸.

4.6.3.1 Análise por Componentes Principais (PCA)

O objetivo principal da análise de componentes principais é a obtenção de um número pequeno de novos eixos, as Componentes Principais (PC). Estas na verdade são combinações lineares dos eixos originais e que, espera-se, retenham o máximo possível da informação original. Desta forma, um pequeno número de componentes pode ser usado em lugar das variáveis originais e, assim, espera-se que eventuais padrões nos dados possam ser melhores visualizados. Para isso as matrizes de dados originais são aproximadas para duas matrizes menores: as de escores (*scores*) e de pesos (*loading*). O método de PCA está baseado na correlação entre variáveis e na realidade agrupa aquelas que estão altamente correlacionadas.

A Figura 14 apresenta a correlação entre as variáveis deduzidas a partir de dados analíticos para 1-propanol, álcool isoamilico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina, vanilina que geraram um modelo. As três primeiras componentes explicam juntas 70,4% da variância dos dados na análise das 44 amostras de *rums*.

● *rums* cubanos ■ *rums* não cubanos

Figura 13. Gráfico de Escores (*scores*) da PCA com as variáveis 1-propanol, álcool isoamilico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina, vanilina expressos pela PC1+PC2= 62,3% .

O gráfico de escores mostra que há correlação entre as amostras, sugerindo uma possível separação entre elas. As amostras que se agruparam do lado esquerdo do gráfico são referentes aos *rums* cubanos e as amostras agrupadas do lado direito são referentes aos *rums* não cubanos. O álcool isoamilico, o cobre, o furfuraldeído e o benzaldeído foram os discriminantes de maior peso para a separação das amostras.

O gráfico de pesos (*loading*), representado pela Figura 14, descreve a relação entre as amostras no modelo de PCA gerado. Altos pesos indicam altas correlações e assim alta responsabilidade na separação das duas classes de *rum*.

A amostra de número 7 localizada na extrema esquerda da Figura 13 indicada por uma seta, é considerada um “*outlier*” que são amostras anômalas que apresentam um comportamento diferenciado do resto do conjunto. Considerando tal comportamento, testou-se a retirada da amostra do banco de dados para verificar se o modelo responderia melhor. Contudo sua presença ou ausência não conduziu a nenhuma variação relevante.

A Figura 14, abaixo relacionada, é o gráfico de pesos (*loading*) dessa separação, mostrando as relações entre as variáveis. Esta figura informa a significância que cada variável tem na construção do modelo. Na primeira componente principal (PC1) a variável com menor peso atribuído foi a vanilina exibida no canto inferior direito da Figura 14 e a mesma vanilina apresentou maior peso na segunda componente principal (PC2). Isso faz com que esse composto contribua com um valor cumulativo alto nas duas primeiras componentes de -0,941.

Figura 14. Gráfico de pesos das variáveis 1-propanol, álcool isoamilico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina, vanilina expressos pela PC1x PC2.

Na análise de PCA, Tabela 22 observa-se o peso específico de cada variável nas componentes formadas no modelo. O tipo de matriz selecionada na análise foi de correlação.

Tabela 22. Valores das variáveis expressas em cada componente na análise por componentes principais

Variáveis	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
1-Propanol	-0,251	0,470	0,473	-0,346	0,548	-0,117	-0,227	0,085
Isoamílico	-0,448	-0,079	0,164	0,040	-0,036	-0,479	0,648	-0,338
Ferro	-0,292	0,041	-0,739	-0,086	0,454	0,020	0,208	0,331
Cobre	-0,429	-0,167	-0,198	0,338	0,099	-0,170	-0,636	-0,439
Furfural	-0,441	-0,206	0,197	0,079	-0,369	-0,190	-0,171	0,719
Benzal	-0,409	-0,045	0,236	0,286	0,091	0,801	0,203	-0,053
Epicatequina	-0,307	-0,007	-0,177	-0,762	-0,420	0,225	-0,102	-0,238
Vanilina	+0,105	-0,836	0,195	-0,298	0,403	0,0160	-0,019	0,011

As variáveis selecionadas nesse tratamento foram escolhidas de acordo com sua significância na separação. A principal variável responsável por essa separação está relacionada aos teores de álcool isoamílico que contribuiu com um peso significativo de -0,448 na PC1 e o mais baixo valor significativo na PC1 foi a vanilina que contribuiu com +0,105 da variância.

É possível observar que essa análise exploratória sugere uma ligeira tendência à separação. Contudo as amostras pertencentes à classe dos *rums* cubanos tiveram comportamento semelhante à classe dos não cubanos e isso pode ser atribuído ao fato da semelhança na matriz de fabricação da bebida, do processo de envelhecimento das mesmas e do teor de alguns compostos serem muito próximos.

Em relação a presença dos compostos fenólicos vanilina e epicatequina se comportaram como discriminantes nessa separação, deve-se ao fato que os diversos tipos de *rums* apresentam tempos de envelhecimento diferenciados, e mesmo tonéis

utilizados de formas diferentes ou ainda de carvalhos de diferentes origens, contribuíram para as concentrações desses compostos serem diferentes.

A Figura 15 apresenta o comportamento das amostras de *rums* separadamente em duas classes, atribuídas como classe 1 os *Rums* cubanos e os demais como classe 2. O gráfico apresenta a dispersão das amostras em função do componente químico de maior peso nessa separação o álcool isoamílico.

O álcool isoamílico nos *rums* da classe 1 é encontrado em maior concentração que os *rums* da classe 2. Isso pode ser atribuído ao fato de que o rum destilado em alambique de cobre é mais rico em álcool isoamílico que o destilado em coluna² e a grande maioria dos *rums* cubanos são destilados em alambique por tradição.

Figura 15. Gráfico individual da disposição das amostras em classe 1 e classe 2 separados de acordo com a presença do álcool isoamílico.

É possível observar que as amostras de *rums* cubanos se encontram mais espalhadas do que as outras que se encontram concentradas em uma pequena parte do gráfico. Com isso observa-se que o álcool isoamílico é visivelmente um bom discriminante químico para a pretendida separação, pelo fato de apresentar concentrações bem variadas entre as classes.

O tratamento dos dados por PCA para distinção dos *rums* permitiu identificar a tendência de formar dois grupos homogêneos. Contudo 8 amostras da classe 1 apresentaram comportamento atípico do seu grupo, sugerindo ser este um modelo pouco robusto para o propósito desejado.

Essas amostras (*outliers*) foram as de número 10, 15, 5, 8, 2, 9, 6 e 1. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato dos valores de concentração dos compostos presentes nos destilados se apresentarem sempre muito próximos.

O fato de existirem amostras envelhecidas e não envelhecidas ocorre pelo fato de os *rums* brancos ou ditos não envelhecidos, são envelhecidos por um determinado tempo, na sua maioria por 18 meses, depois são percolados em coluna de carvão vegetal (carvão ativo). Com isso ocorre a descoloração, ou seja, retirada da cor adquirida pelo carvalho na fase de envelhecimento^{2, 3}. Esse processo retira a cor do *rum*, mas mantém as características de aroma e sabor adquirido pelos mesmos⁶. Assim as transformações que ocorrem durante esse período, faz com que os *rums* escuros e brancos se assemelhem.

Além disso, outros compostos como a acetona, 1-propanol, sódio e cálcio apresentaram para ambos os conjuntos de amostras valores de concentração numa faixa muito próxima, como ilustra a Figura 16 com o exemplo do sódio.

Figura 16. Gráfico individual da disposição das amostras em classe 1 e classe 2 em função da concentração de sódio.

4.6.3.2 *Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA)*

A análise de HCA foi aplicada com o intuito de testar a eficiência do perfil quantitativo dos compostos analisados como discriminantes de *rums* cubanos e não cubanos. Porém não foi notada nenhuma similaridade no agrupamento das bebidas considerando as variáveis de trabalho.

4.6.3.3 Análise de Fatores (FA)

A análise de fatores supõe que todos os dados da avaliação em atributos diferentes podem ser reduzidos a algumas dimensões importantes. Esta redução é possível porque os atributos são relacionados^{52,53}.

A FA como a PCA, é uma técnica de redução de dados, ela examina os dados e, como a PCA que explica em função de PCs a análise de fator expressa em função de fatores, as variáveis correlacionadas são agrupadas e depois separadas de outras variáveis pouco ou não correlacionadas⁵⁴. A diferença principal das técnicas PCA e FA é que a FA analisa apenas a variância compartilhada entre as variáveis e a PCA analisa todas as variâncias.

A Figura 17 apresenta um gráfico de escores da FA obtido utilizando os seguintes discriminantes químicos: 1-propanol, álcool isoamilico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina e vanilina.

Figura 17. Gráfico de escores (*scores*) da FA com os discriminates 1-propanol, álcool isoamílico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina e vanilina expressos por PF1 + PF2 = 58,8%.

A Figura 13, gráfico de escores, da PCA teve os mesmo descritores como significativos nessa separação por FA representada pela Figura 17. Esta apresenta uma correlação entre as amostras, sugerindo uma separação entre elas. As amostras agrupadas do lado esquerdo do gráfico representam os *rums* cubanos e as do lado direito os *rums* não cubanos. O álcool isoamílico, o cobre, o furfuraldeído e o benzaldeído foram os discriminantes de maior peso no primeiro fator para a separação.

Na FA os três primeiros fatores expressam 70,4% da variância dos dados analisados, sendo que o primeiro fator expressou sozinho 45,6% e o segundo 13,2%.

Como na PCA, as amostras que apresentaram comportamentos inversos ao do seu grupo foram as mesmas já descritas, ou seja, 10, 15, 5, 8, 2, 9, 6 e 1.

Com essa análise é possível observar que os *rums* da classe 2 apresentaram um razoável grau de correlação entre si. É interessante notar que os *rums* não cubanos estão muito próximos uns dos outros mostrando características comuns bem fortes. Apenas duas amostras se distanciaram um pouco, mas contudo mantiveram um comportamento compatível aos dos outros.

O gráfico de pesos (*loading*), representado pela Figura 18 abaixo, indica a relação entre as amostras na análise de FA. O gráfico de pesos mostra a correlação entre as variáveis da análise.

Figura 18. Gráfico de pesos (*loadings*) da FA com os discriminates 1-propanol, álcool isoamílico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina e vanilina expressos por PF1 x PF2.

A Figura 18, gráfico de pesos, apresenta a significância das variáveis no modelo de separação. No primeiro fator principal (PF1) a variável com menor peso atribuído foi a vanilina com 0,201 e a de maior peso foi o álcool isoamílico com -0,856.

Na análise de FA, Tabela 23, apresenta a variância dos oito fatores gerados, detalhando o peso específico de cada fator no modelo.

Tabela 23. Valores das variáveis expressas em cada componentes na análise por componentes principais

Fatores Principais	% Variância
Fator 1	45,6
Fator 2	13,2
Fator 3	11,6
Fator 4	10,2
Fator 5	8,70
Fator 6	4,90
Fator 7	3,70
Fator 8	2,10

O resultado encontrado na análise de fator foi semelhante ao da PCA, assim a mesma discussão apresentada para a PCA é válida para explicar os resultados obtidos pela aplicação da FA.

4.6.3.4 Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A análise de PLS foi explorada nesse trabalho como discriminante de bebidas, para tentar separar em dois grupos distintos as amostras de *rum*, com base no teor de aldeídos e cetonas, na presença de compostos fenólicos, na existência de íons metálicos e caramelo e na concentração dos álcoois.

Esta análise foi realizada com 61 variáveis que correspondem aos resultados analíticos obtidos. O banco de dados gerado forneceu uma matriz 44 X 61, como descrita anteriormente. Para essa análise realizou-se o pré-processamento descrito na etapa 4.2.

Na análise por PLS, através do gráfico de escores, Figura 19, é possível observar uma separação bem definida de dois grupos classificados como *rums* cubanos e não cubanos.

● *rums* cubanos ■ *rums* não cubanos

Figura 19. Gráfico de Escores (*scores*) da PLS descrito pela $C1 + C2 = 45\%$ utilizando os descritores químicos: acroleína, acetona, acetato de etila, metanol, 2-butanol, isobutanol, álcool isoamílico, magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre, vanilina, chumbo, seringaldeído, epicatequina, acetilcetona, formaldeído, zinco, 5-HMF, acetaldeído, furfuraldeído, 2,3 butanodiona, crotonaldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído.

Na análise por PLS, o acúmulo das três primeiras componentes expressam um total de 55,1% da variância das amostras. Com o gráfico de escores, Figura 19, observou-se uma melhor separação entre os *rums* através da primeira componente principal (PC1), separação esta bastante aceitável baseado no total de variáveis (discriminantes químicos), vinte e sete, utilizados nessa separação. O comportamento

apresentado pelas amostras, mostrou que através desses descritores químicos é possível agrupar os *rums* cubanos de um lado (esquerdo) e os *rums* não cubanos em um outro lado (direito).

A primeira componente expressa um valor individual de 28,3% e a segunda de 16,7% do total da variância com um total de 27 variáveis utilizadas nessa separação. A análise de PLS foi realizada a partir dos dados normalizados.

As amostras que apresentaram comportamento desarmônico ao seu grupo foram 9, 6, 15 e 10, que são *rums* cubanos que se apresentaram como não cubanos. As amostras que não apresentaram concordância em sua classificação nessa análise por PLS são as mesmas da PCA que apresentaram comportamento diferente na análise. Apenas quatro amostras apresentaram desvio na PLS utilizando um número maior de variáveis (27) em relação as oito variáveis da PCA.

As quatro amostras divergentes são todas envelhecidas por tempo superior a 5 anos. Os valores de alguns discriminantes como o chumbo, crotonaldeído e acetato de etila dos dois grupos de amostras se assemelham.

A aplicação da PLS como ferramenta nessa diferenciação foi a mais eficaz até agora, supondo que a análise realizada obteve um resultado robusto sendo capaz de agrupar separadamente com boa margem de acerto as amostras de *rum* por origem.

Uma grande semelhança apresentada por três amostras cubanas a direita e na parte inferior do gráfico representado na Figura 19, indicadas pelo círculo, é vista pelo fato dessas três amostras serem amostras envelhecidas por tempos muito próximos, 5 e 7 anos, apresentando teores de compostos fenólicos semelhantes. Este fato é provavelmente proveniente do processo de maturação de bebidas.

As amostras de *rums* cubanos estão um pouco dispersas pela segunda componente. A baixa semelhança entre os próprios *rums* da classe 1 (cubanos) é

evidente e sugerindo uma maior variedade em sua composição que os demais. Isto pode ser explicado talvez pelo tipo de *rum* (mais encorpado ou mais leve), ou ainda pelo tipo de melaço escolhido na produção do mesmo, ou ainda pelo tipo de destilação¹.

Os *rums* não cubanos apresentam uma maior semelhança entre si que os cubanos. Duas amostras que são as de número 40 e 38 se distanciam um pouco das outras, contudo mantendo os mesmos padrões de comportamento.

A Figura 20 abaixo mostra o peso e a disposição de cada variável apresentado nessa separação. O gráfico de pesos (*loading*) mostra as duas primeira componentes descrevendo os descritores químicos numa escala de -0,40 a 0,20.

As diferenças encontradas nas amostras são significativas. A presença de determinados discriminantes químicos, tais como os metais magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre, chumbo e zinco são reflexos das diferentes regiões de plantio da cana, solo, água.

Figura 20. Gráfico de Pesos (*loading*) da PLS descrita pela C1 X C2 utilizando as variáveis: acroleína, acetona, acetato de etila, metanol, 2-butanol, isobutanol, álcool isoamílico, magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre, vanilina, chumbo, seringaldeído, epicatequina, acetilcetona, formaldeído, zinco, 5-HMF, acetaldeído, furfuraldeído, 2,3 butanodiona, crotonaldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído.

As variáveis com maiores pesos na separação para as amostras de *rums* cubanos foram os teores de furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina, álcool isoamílico, cobre, acetona, isovaleraldeído, ferro, 2,3-butanodiona, na primeira componente. Já o metanol, como pode ser observado na Figura 20, apresenta grande peso na segunda componente, o que está evidenciado na Figura 21.

Figura 21. Gráfico individual da disposição das amostras em classe 1 e classe 2 separados em duas classes de acordo com os teores de metanol.

É possível observar na Figura 21, que os teores de metanol nas amostras de *rums* não cubanos é maior que nas outras amostras. Isto sugere que nos *rums* cubanos os teores de metanol são mais baixos que nos demais. A diferença entre a classe 1 e a classe 2 pela presença do metanol é evidente. Isto talvez possa ser explicado pelo tipo de fermentação atribuindo características diferentes aos mesmos¹⁶.

A exploração dos resultados por PLS foi de fundamental importância para uma classificação das amostras. Através dela, pode-se concluir que uma distinção entre as amostras de *rum* é factível e que o agrupamento das mesmas em duas classes distintas é possível.

4.4 Análises de Classificação

Análises de classificação são métodos estatísticos destinados a dividir em subconjuntos (classes) um conjunto de dados observados. A Análise Discriminante Linear (LDA) e a Análise Discriminante Quadrática (QDA), conforme veremos a seguir, foram aplicadas com relativo sucesso nessa separação dos *rums* em dois grupos de acordo com sua origem geográfica.

Na análise de discriminantes, é de fundamental importância depois de criado o modelo a partir da matriz de dados original, avaliá-lo para verificar se ele é confiável. Com o modelo avaliado, o mesmo é testado com amostras desconhecidas para confirmar se este responde ou não de acordo ao esperado.

Para realização dessa análise, primeiramente efetuou-se uma divisão no banco de dados. Das 44 amostras de trabalho, 10 foram retiradas aleatoriamente para servir como amostras testes ao modelo criado. Na série avaliação, a mesma matriz de dados que gerou o modelo foi aplicada a ele para que a resposta se encaixasse dentro do grau de acerto criado na construção do modelo. Assim nas análises de discriminantes a nossa matriz foi composta de 34 linhas (amostras) e 61 colunas (variáveis). Para se testar o modelo, os discriminantes utilizados na classificação, foram os mesmos utilizados para testar as amostras desconhecidas acrescidas ao modelo gerado.

A escolha de um método de classificação depende do conjunto de dados. A performance da LDA e da QDA depende do tamanho do conjunto de treinamento, de como a classificação da população segue uma distribuição normal multivariável e de quanto as matrizes de covariância podem ser consideradas iguais entre si, ou não, nas classificações⁵².

Na classificação de amostras desconhecidas (amostras novas não incluídas no modelo), suas características são inseridas no modelo de análise discriminante e transformada em coordenadas da mesma forma que foi feita com o conjunto de dados originais. Assim as amostras desconhecidas são classificadas no grupo ao qual o teve uma menor distância.

4.4.1 Análise Discriminante Linear (LDA)

A análise discriminante linear, LDA, classifica um objeto da amostra em uma de duas categorias baseadas em determinadas propriedades do objeto. A LDA testa se os atributos do objeto medidos em uma experiência predizem a categoria dos objetos.

A LDA considera as matrizes de covariância de cada classe iguais entre si. A análise discriminante linear permite uma previsão direta do grupo que a variável pertence. No nosso trabalho isso corresponde a classificar os *rums* como sendo de procedência cubana ou não.

A Tabela 24 descreve os valores de erro e acerto das amostras de *rums* cubanos e não cubanos considerados como grupos verdadeiros sem utilizar a validação cruzada. O grau de previsibilidade do modelo é testado através da validação cruzada (*cross validation*)⁵². A validação cruzada consiste em excluir um dos objetos do modelo e reconstruir o modelo sem ele, e utilizar esse modelo para calcular o valor do objeto excluído, obtendo o desvio entre o valor observado e o valor previsto para esse objeto.

Os 23 discriminates químicos utilizados nessa classificação foram os teores de: acetona, acetato de etila, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, álcool isoamílico, caramelo, bário, estrôncio, ácido vanílico, vanilina, ácido seringico, catequina, epicatequina,

manganês, acetaldeído, ciclopentanona, chumbo, isobutanol, zinco, cálcio, sódio e crotonaldeído.

Os critérios de escolha dos descritores para essa separação foi na base da tentativa e erro. Assim foram retiradas e acrescentadas variáveis procurando atingir o resultado de classificação, ou seja, obter uma melhor porcentagem de acerto entre as amostras por similaridade entre elas.

Tabela 24. Classificação obtida na LDA para os dois grupos de *rums*

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	13	1
Não Cubanos	0	20
Total	13	21
Total Correto	13	20
Porcentagem (%)	100%	95,2%
Total de Amostras	34	
Total Corretas	33	
% Correta	97,1%	

A Tabela 24 indica que a LDA contribui com um percentual total de acerto para uma classificação de 97,1%, isso totaliza um percentual de erro inferior a 3%. Assim é possível observar que das 13 amostras de *rums* cubanos presentes no modelo todas as amostras foram classificadas corretamente indicando 100% de acerto para os *rums*

cubanos (classe 1) classificados como cubanos. Já nas amostras de *rums* não cubanos (classe 2) das 21 amostras apenas uma, a amostra número 15 do México, foi classificada incorretamente conduzindo assim para um percentual de 95,2%.

O México é um país de clima tropical como Cuba. Os seus *rums* são, em sua grande maioria, *rums* leves (*light-bodied*) como os produzidos em Cuba. Sua semelhança está no processo de destilação que utiliza um alambique com aquecimento em fogo contínuo¹.

Essa classificação permite separar os *rums* em dois grupos. Baseando-se na exploração realizada pela PLS, pode-se comprovar a real disposição que as amostras têm em se agrupar em dois grupos separados por sua similaridade e divergências.

Esse percentual de acerto para a classe 1 é de 100% e para classe 2 de 95,2% sugerindo que o modelo responde melhor para as amostras da classe 1. Assim do total de 34 amostras 33 foram corretamente classificados.

Na Tabela 25, com base nos mesmos descritores utilizados na separação por LDA, aplicou-se a validação cruzada para descrever o modelo. A LDA com validação cruzada em comparação com a não validada teve um percentual de acerto menor. A diferença é de apenas 8,9%, o que indica que o modelo validado é promissor.

Para os *rums* cubanos que apresentaram 100% de acerto na análise anterior, a validação cruzada conduziu a 84,6% de acerto.

Tabela 25. Classificação obtida na LDA com validação cruzada para os dois grupos de *rums*

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	11	2
Não Cubanos	2	19
Total	13	21
Total Correto	11	19
Porcentagem (%)	84,6%	90,5%
Total de Amostras	34	
Total Corretas	30	
% Correta	88,2%	

De acordo com a Tabela 25, quatro amostras das trinta e quatro foram classificadas com erro. Desse total de amostras os *rums* cubanos abrangem apenas 13 amostras, enquanto que a outra classe comporta 21 amostras.

Assim, de acordo com a Tabela 25, duas amostras de *rums* cubanos se encaixaram no perfil de não cubano, resultando em 11 amostras corretas, totalizando um percentual de 84,2% de acerto. Os *rums* não cubanos com 21 amostras acertaram 19 errando 2 gerando, assim, um percentual de acerto de 90,5% .

As amostras que apresentaram erro foram 1, 6, 15 e 18. Foram duas brancas, uma de Cuba outra da Venezuela e duas envelhecidas, uma do México e a outra do Brasil.

O tipo de melaço utilizado na produção dos mesmos podem atribuir características à bebida que as façam se aproximar mais umas das outras, além do modo de destilação, do alambique e do tipo de *rum* produzido. Como em alguns casos os *rums* comerciais passam por um “blend” antes de serem engarrafados, as características próprias tendem a se diluir.

A porcentagem de acerto para a série avaliação foi o mesmo obtido com a LDA utilizando a validação cruzada. As porcentagens de 84,6 % para a classe 1 e de 90,5% para classe 2 percentualizando um total de 88,2% com erro em quatro amostras, duas de cada classe.

Na Tabela 26, abaixo relacionada, estão descritas as amostras testes que foram incluídas no modelo para testar sua eficiência. Os 23 descritores químicos utilizados foram os mesmos da criação modelo LDA. Os teores analíticos dos aldeídos, das cetonas, dos metais, dos álcoois, do caramelo e dos compostos fenólicos, foram considerados, porém, nem todos os compostos tiveram sua participação como discriminantes significativos nessa classificação.

Tabela 26. Resultados das amostras teste no modelo LDA

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	4	1
Não Cubanos	1	4
Total	5	5
Total Correto	4	4
Porcentagem (%)	80,0%	80,0%
Total de Amostras	10	
Total Corretas	8	
% Correta	80,0%	

A eficiência do modelo foi testada com a inclusão das amostras teste. Assim pode-se observar que o modelo criado é capaz de agrupar separadamente *rums* desconhecidos utilizando os discriminantes químicos (acetona, acetato de etila, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, álcool isoamílico, caramelo, bário, estrôncio, ácido vanílico, vanilina, ácido seringico, catequina, epicatequina, manganês, acetaldeído, ciclopentanona, chumbo, isobutanol, zinco, cálcio, sódio e crotonaldeído) como descritores para uma avaliação e conceito das amostras.

Dos cinco *rums* cubanos analisados, quatro foram classificados corretamente e somente um não foi. Entre os 5 *rums* não cubanos analisados, também quatro foram identificados corretamente e um não, totalizando um acerto de 8 amostras em 10, com porcentagem geral de acerto de 80,0%.

A análise LDA é uma técnica quimiométrica multivariada bastante eficiente para a classificação das amostras analisadas no presente trabalho em dois grupos bem definidos, um dos *rums* cubanos e outro das demais procedências. Das 61 variáveis utilizadas na matriz de dados original, 23 delas são significativas para elaborar esta classificação tornando o modelo robusto para separação e agrupamento em duas classes.

4.4.2 Análise Discriminante Quadrática (QDA)

A técnica de QDA faz exame dos mesmos parâmetros da entrada e define os mesmos resultados que a técnica de LDA.

Na Tabela 27 estão descritos os valores de acerto em relação aos *rums* cubanos e não cubanos considerados como grupos verdadeiros sem utilizar a validação cruzada. O grau de previsibilidade do modelo é testado através da validação cruzada (*cross validation*) como mencionado na LDA.

Os discriminates químicos utilizados para classificação foram: acetona, acetato de etila, álcool isoamílico, ferro, isobutanol, acroleína e metanol.

Os critérios de escolha dos discriminates foi igual ao mencionado no modelo LDA.

Tabela 27. Classificação obtida na QDA para os dois grupos de *rums*

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	10	0
Não Cubanos	3	21
Total	13	21
Total Correto	10	21
Porcentagem (%)	76,9%	100%
Total de Amostras	34	
Total Corretas	31	
% Correta	91,2%	

A Tabela 27 expõe que a QDA contribuiu com um percentual total de acerto para classificação em dois grupos de 91,2%. Assim é possível observar que 3 das 13 amostras da classe 1 do modelo apresentaram comportamento diferente ao da sua classe, sendo classificadas como classe 2 gerando um percentual de acerto para essa classe de 76,9% . No outro grupo, classe 2, a QDA apresentou acerto de 100% classificando corretamente todas as amostras. Assim do total de 34 amostras 31 apresentaram corretamente seu comportamento junto a sua classe.

Ao contrário da LDA que apresentou 100% de acerto para os *rums* cubanos, a QDA se mostrou mais propensa para classificação dos *Rums* não cubanos e a LDA o contrário. Assim pode-se dizer que a LDA está mais voltada para a diferenciação de *rums* cubanos dos demais. Contudo esta classificação encontrada pela QDA é

satisfatória, pois consegue classificar os *rums* atribuindo que não são cubanos que é o objetivo do trabalho, dividindo-os em dois grupos bem definidos.

Das amostras que apresentaram erro (1, 6 e 7) todas são cubanas sendo que duas delas são *rums* brancos e uma *rum* escuro. Duas delas também apresentaram erro na LDA, e tal comportamento pode ser atribuído ao fato já mencionado referente ao processo de produção e ainda de envelhecimento.

Na Tabela 28, utilizando-se os mesmos descritores na separação por QDA acima mencionada, utilizou-se validação cruzada para descrever o modelo. A QDA com validação cruzada em comparação com a não validada teve um percentual menor de acerto com uma diferença de 8,8%. Isto indica que o modelo é consistente.

Entre os *rums* da classe 1 que apresentaram 76,9% de acerto no tratamento anterior (Tabela 27) permaneceu com o mesmo comportamento. Isso prova que o modelo apresentou resultados consistentes na determinação da classe cubana, comprovando a validade na classificação por QDA.

Tabela 28. Classificação obtida na classificação por QDA para os dois grupos de *rums* com validação cruzada

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	10	3
Não Cubanos	3	18
Total	13	21
Total Correto	10	18
Porcentagem (%)	76,9%	85,7%
Total de Amostras	34	
Total Corretas	28	
% Correta	82,4%	

Nessa Tabela 28 foram classificadas corretamente 28 das 34 amostras totais. Desse total de amostras a classe 2 apresentou apenas três amostras outliers percentualizando 85,7% de acerto.

Assim como descrito na Tabela 28, três amostras da classe 2 que se encaixaram no perfil de cubano, reduziram o percentual de acerto das duas análises em 14,3%.

As amostras que apresentaram erro entre os cubanos e não cubanos foram 1, 6, 7, 23, 24, 27 as mesmas três amostras do modelo anterior e as três novas não cubanas são procedentes da Jamaica, Canadá e Porto Rico. Porto Rico produz *rums* leves como os de Cuba. A Jamaica e Canadá destilam os *rums* com o mesmo processo de alambique

com fogo contínuo. Assim os mesmos pode se assemelhar em sua composição de congêneres.

O resultado da série avaliação foi o mesmo encontrado com a utilização da QDA e a validação cruzada. As porcentagens foram de 76,9 % para classe 1 e de 85,7% para classe 2 percentualizando um total de 82,4% com erro em seis amostras, sendo três de cada grupo.

Na Tabela 29, estão apresentadas as amostras que testaram o modelo da QDA para testar sua eficácia. Foram utilizados os mesmos sete descritores químicos tais como acetona, acetato de etila, álcool isoamílico, ferro, isobutanol, acroleína, metanol.

Tabela 29. Resultados das amostras teste no modelo QDA

	Grupo verdadeiro	
	Cubanos	Não Cubanos
Cubanos	2	2
Não Cubanos	3	3
Total	5	5
Total Correto	2	3
Porcentagem (%)	40,0%	60,0%
Total de Amostras	10	
Total Corretas	5	
% Correta	50%	

Com a inclusão das amostras teste no modelo foi avaliado seu comportamento para representar uma classificação dos *rums* em dois grupos. Assim pode-se observar que o modelo criado é eficiente e capaz de agrupar separadamente *rums* desconhecidos utilizando os discriminantes químicos do modelo como descritores para uma avaliação e conceituação das amostras.

O modelo QDA com a série teste mostra-se mais uma vez eficiente na classificação pretendida (classe 1 e classe 2).

Dos dez *rums* analisados cinco foram classificados corretamente e cinco não, totalizando um acerto geral de 50%. O número global de amostras para realizar o teste para o modelo gerado é pequeno tornando qualquer erro um percentual elevado no final.

Com isso a aplicação do modelo QDA a esta separação, permite atribuir classe as amostras com um percentual de acerto de 50%.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de componentes principais (PCA), a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), a análise de fator (FA) e na análise de discriminantes (LDA E QDA), foram os métodos de análise multivariada que melhor expressaram os resultados nessa separação.

No presente trabalho, a análise exploratória para classificação das amostras de *rum* em duas classes (*rums cubanos e rums não cubanos*), foi efetuada com sucesso.

A PCA apresentou um resultado de explicação de 70,4% da variância dos dados, considerando as três primeiras componente principais, utilizando 1-propanol, álcool isoamílico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina e vanilina como descritores químicos nessa separação. O álcool isoamílico nesta análise foi o analito que apresentou maior significância para o agrupamento dos *rums* cubanos.

A PLS expressou um percentual acumulado nas três primeiras componentes de 55,1%. Essa separação teve como descritores a acroleína, acetona, acetato de etila, metanol, 2-butanol, isobutanol, álcool isoamílico, magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre, vanilina, chumbo, seringaldeído, epicatequina, acetilcetona, formaldeído, zinco, 5-HMF, acetaldeído, furfuraldeído, 2,3-butanodiona, crotonaldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e valeraldeído. Os descritores químicos que se apresentaram mais importantes na PC1 foram furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina, álcool isoamílico, cobre, acetona, isovaleraldeído, ferro, 2,3-butanodiona e na PC2 o metanol.

A FA utilizou os mesmos descritores que a PCA (1-propanol, álcool isoamílico, ferro, cobre, furfuraldeído, benzaldeído, epicatequina e vanilina), e acúmulo nos três primeiros fatores de 70%, e os mais significativos foram vanilina e álcool isoamílico.

Com as análises de classificação, através do modelo da LDA as amostras foram dispostas em classe 1 e classe 2 com um percentual de acerto de 97,1%, utilizando como descritores acetona, acetato de etila, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, álcool isoamílico, caramelo, bário, estrôncio, ácido vanílico, vanilina, ácido seringico, catequina, epicatequina, manganês, acetaldeído, ciclopentanona, chumbo, isobutanol, zinco, cálcio, sódio e crotonaldeído. Aplicando-se a série teste, o modelo LDA respondeu com 80,0% com os mesmo descritores.

A QDA, utilizando acetona, acetato de etila, álcool isoamílico, ferro, isobutanol, acroleína e o metanol como descritores gerou um modelo que apresentou 91,2% de acerto em sua classificação. Com a inclusão de amostras desconhecidas para testar o modelo, a QDA classificou as amostras corretamente em seus grupos com uma margem de acerto de 50,0%.

Assim é possível concluir que as análise de exploração e classificação são eficientes no que diz respeito a classificação dos *rum* em dois grupos, um cubanos e um não cubanos com porcentagens de acerto superiores a 70% para exploração e de 80% para classificação.

Para a separação entre *rums* cubanos e não cubanos é sugerida a análise de discriminante linear e quadrática, bem como a análise dos mínimos quadrados parciais. Essas análises apresentaram ótimos resultados e atribuiu uma maior responsabilidade na exploração e classificação dos resultados obtidos.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVINO, M. Bebidas de A a Z. Disponível em: <<http://www.ukebeber.com.br/b16.htm>>. Acesso em: 20 mar. 2006.
2. NICOL, D.A. **Chapter Rum. In Fermented Beverage Production.** 2. ed. LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Eds.). New York: Kluwer Academic, 2003. p. 263-287.
3. LACHENMEIER, D.W.; ATTIG, R.; FRANK, W.; ATHANASAKIS, C. The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 105-110, 2003.
4. GUERREIRO, V. Bebidas: Rum, um dos preferidos entre os charutos. Disponível em: <<http://www.riototal.com.br/coojornal/bebidas/beb110903.htm>>. Acesso em: 18 ago. 2006.
5. A BEBIDA do Caribe. Revista Gula. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/gula/drinks_outros/151_caribe.shtml>. Acesso em: 14 set. 2006.
6. PINO, J.; MARTÍ, M.P.; MESTRES, M.; PÉREZ, J.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Headspace solid-phase microextraction of higher fatty acid ethyl esters in white rum aroma. **Journal of Chromatography A**, v. 954, p. 51-57, 2002.
7. SIVERTSEN, H.K.; HOLEN, B.; NICOLAYSEN, F.; RISVIK, E. Classification of French red wines according to their geographical origin by the use of multivariate analyses. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 107-115, 1999.
8. LATORRE, M.J.; GARCIA-JARES, C.; MÉDINA, B.; HERRERO, C. Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with certified brand of origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1451-1455, 1994.
9. 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, p. 3429-3433, 2004.

10. BRASIL. Ministério da Agricultura, Decreto nº 2.314, de 04 de setembro de 1997. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial**. Brasília, DF, 03 jan. 2002, **Seção 1**.
11. CUBA. Ministério de la Industria Alimentícia. Resolucion nº 135/01, de 13 de março de 2001. Dispõe sobre o controle e qualidade de bebidas e licores. Cuba, 02 maio 2002.
12. RODRIGUES FILHO, Manoel Gabriel. **Dextranas em açúcares e aguardentes: sua determinação e participação na formação de flocos**. 2000. 56 f. Tese (Mestrado em Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
13. BETTIN, Sandra Maria. **Da presença de cetonas, compostos fenólicos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardente**. 2001. 193 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
14. MORET, S.; AMICI, S.; BORTOLOMEAZZI, R.; LERCKER, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and water-based alcoholic beverages. **Lebensmittel-Untersuchung and Forschung**, n. 201, p. 322-326, 1995.
15. GARCÍA-FALCÓN, M.S.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic drinks and the identification of their potential sources. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, n. 9, p. 791-797, 2005.
16. MAIA, A.B. Componentes Secundários da Aguardente. **Tecnologia/Aguardente**, v. 12, n. 6, p. 29-34, 1994.
17. PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of Whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 410p.
18. HAJŠLOVA, J.; SCHULZOVA, V.; SLANINA, P.; JANNE, K.; HELLENAS, K.E.; ANDERSSON, C. Quality of organically and conventionally grown potatoes: Four-year study of micronutrients, metals, secondary metabolites, enzymic browning and organoleptic properties. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, n. 6, p. 514-534, 2005.

19. ANDERSON, K.A.; SMITH, B.W. Use of chemical profiling to differentiate geographic growing origin of raw Pistachios. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 410-418, 2005.
20. RAMALHO, J.F.G.P.; SOBRINHO, N.M.B.A. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p.120-129, 2001.
21. NASCIMENTO, R.F.; BEZERRA, C. W. B.; FURUYA, S.M.B.; SANTI, I.A.A.; CAMPOS, P.; POLASTRO, L.R.; SCHULTZ, M.S.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. A presença de metais nas caninhas brasileiras. **Revista Técnica de Bebidas e Alimentos: Engarrafador Moderno**, n. 52, p. 69-76, 1997.
22. 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 Cachaça and Other International Spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 12, p. 17-25, 1999.
23. 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. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
24. BRASIL. Decreto nº 2314, de 4 setembro de 1997. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 jun. 2005. Seção 1, p. 3.
25. ISIQUE, William Deodato. **Polifenóis e fenóis em cachaças e outros destilados : seu potencial antioxidante, indicador de envelhecimento e discriminador químico**. 2002. 189 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
26. WOLLGAST, J.; ANKLAM, E. Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. **Food Research International**. v. 33, p. 423-447, 2000.
27. SANZA, M.Del A.; DOMINGUEZ, N.; CARCEL, L.M.; GRACIA, L.N. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 229-237, 2004.

28. VIÑAS, P.; ERROZ, C.E.; HERNÁNDEZ, J.J.M.; CÓRDOBA, M.H. Determination of phenols in wines by liquid chromatography with photodiode array and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 871, p. 85-93, 2000.
29. RODRIGUEZ-DELGADO, M.A.; MALOVANÁ, S.; PÉREZ, J.P.; BORGES, T.; MONTELONGO, F.J.G. Separation of phenolic compound by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 912, p. 249-257, 2001.
30. AOAC International . Official Methods of Analysis of AOAC international.16 ed. Arlington: AOAC, 1995. 26.1.05 [Colors (Artificial) in Distilled Liquors].
31. GRANADOS, J.Q.; MIR, M.V.; SERRANA, H.L.G^a; MARTINEZ, M.C.L. The influence of added caramelo on furanic aldehyde content of matured brandies. **Food Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 415-419, 1996.
32. JAGANATHAN, J.; DUGAR, S.M. Authentication of straight whiskey by determination of the ratio of furfural to 5-HMF. **The Journal of AOAC International**, v. 82, n. 4, p. 997-1001, 1999.
33. BOSCOLO, Maurício. **Caramelo e carbamato de etila em aguardente de cana : ocorrência e quantificação**. 2001. 100 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
34. BOSCOLO, M.; ANDRADE-SOBRINHO, L.G.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Spectrophotometric Determination of Caramel Content in Spirits Aged in Oak Casks. **The Journal of AOAC International**, v. 85, n. 3, p. 744-750, 2002.
35. GUTIERREZ, L.E. Produção de Álcoois Superiores por linhagens de Saccharomyces Durante a Fermentação Alcoólica. **Science Agricultural**, v. 50, n. 3, p. 464-472, 1993.
36. BOSCOLO, M.; BEZERRA, C.W.B.; CARDOSO, D.R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Identification and Dosage by HRGC of Minor Alcohols and Esters in Brazilian Sugar-Cane Spirit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 86-90, 2000.

37. PEINADO, R.A.; MORENO, J.A.; MUÑOZ, D.; MEDINA, M.; MORENO, J. Gás chromatographic quantification of major volatile compounds and polyols in wine by direct injection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6389-6393, 2004.
38. BENN, S.M.; PEPPARD, T.L. Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 557-566, 1996.
39. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do. **Aldeídos, ácidos e compostos sulfurados em aguardente-de-cana de açúcar (Saccharum spp)**. 1997. 126 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
40. 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-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 563-573, 2003.
41. NASCIMENTO, R.F.; MARQUES, J.C.; LIMA-NETO, B.S.; KEUKELEIRE, D.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, p. 13-23, 1997.
42. SACZK, A.A.; OKUMURA, L.L.; OLIVEIRA, M.F.; ZANONI, M.V.B.; STRADIOTTO, N.R. Determination of Aldehydes and Ketones in fuel ethanol by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Chromatographia**, v. 63, p. 45-51, 2006.
43. UCHIYAMA, S.; MATSUSHIMA, E.; AOYAGI, S.; ANDO, M. Simultaneous determination of C1-C14 carboxylic acid and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated gel and high-performance liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 5849-5854, 2004.
44. COUTRIM, M.X.; NAKAMURA, L.A.; COLLINS, C.H. Quantification de 2,4-dinitrophenilhidranones of low molecular mass aldehydes and ketones using HPLC. **Chromatographia**, v. 37, p. 185-190, 1993.
45. BRUNS, R.E.; FAIGLE, J.F.G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

46. MORGANO, M.A.; QUEIROZ, S.C.N.; FERREIRA, M.M.C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 1-2, p. 73-79, 1999.
47. FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: Calibração multivariadas, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
48. 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.
49. GARCIA-GONZÁLEZ, D.L.; RONCALES, P.; CILLA, I.; Del Rio, S.; POMA, J.P.; APARICIO, R. Interlaboratory evaluation of dry-cured hams (from France and Spain) by assessors from two different nationalities. **Meat Science**, v. 73, p. 521-528, 2006.
50. SINGH, K.P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S.; SINGH, V.K. Chemometric data analysis of pollutants in wastewater-a case study. **Analytica Chimica Acta**, v. 532, p. 15-25, 2005.
51. MENDONÇA, Marcelo Aparecido. **Classificação de gasolinas comerciais através de métodos estatísticos multivariáveis**. 2005. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
52. HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 365-377, 2003.
53. GRANATE, M.J.; CRUZ, C.D.; CECON, P.R.; PACHECO, C.A.P. A análise de fatores na predição de galhos por seleção em milho (*Zea mays L.*). **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 5, p. 1271-1279, 2001.
54. AINSWORTH. Factor Analysis. Psy 524. Disponível em: <[http://www.csun.edu/~ata20315/psy524/docs/Psy524%20lecture%2020%20FA.ppt#256,1,Factor Analysis](http://www.csun.edu/~ata20315/psy524/docs/Psy524%20lecture%2020%20FA.ppt#256,1,Factor%20Analysis)>. Acesso em: 27 ago. 2006.

55. AQUINO, F.W.B.; RODRIGUES, S.; NASCIMENTO, R.F.; CASSINO, A.R.S. Phenolic compounds in Imburana (*Amburana cearensis*) powder extracts. **European Food Research and Technology**, v. 221, n. 6, p. 739-745, 2005.

56. LANÇAS, F.L. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, 2004. 46p.

57. ESCOLA de Verão em Quimiometria na PUC-Rio. Departamento de Química. Disponível em:
<www.pucRio.br/sobrepuc/depto/quimica/docs/curso2parte1.ppt#337,8,Slide 8>.
Acesso em 27 ago. 2006.

58. TERUIYA, R.K. Análise exploratória de dados sócio-econômicos do município do Rio de Janeiro. Disponível em:
<http://www.dpi.inpe.br/cursos/ser301/trabalhos/rosely_gam.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2006.

APÊNDICES

Apêndice 1-Valores de concentração em mg.L⁻¹ das amostras de rum

Tabela 1. Valores de Concentração dos Compostos Fenólicos

Amostras	Ác Gálico	Ác. Vanílico	Vanilina	Ác Seringico	Seringaldeído	Escopoletina	Coumarina	Sinapaldeído
1	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	NQ	0,408	ND	ND	0,306	ND	ND	ND
3	NQ	0,650	ND	1,03	3,40	ND	ND	ND
4	NQ	2,26	0,282	ND	1,37	ND	ND	ND
5	NQ	0,169	0,209	ND	0,643	ND	ND	ND
6	NQ	0,444	0,0897	ND	3,56	ND	ND	ND
7	NQ	0,119	0,140	ND	0,512	ND	ND	ND
8	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	NQ	ND	0,101	ND	0,120	ND	ND	ND
10	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	NQ	0,568	0,618	ND	1,18	ND	ND	ND
12	NQ	ND	0,229	ND	0,349	ND	ND	ND

Amostras	Ác Gálico	Ác. Vanílico	Vanilina	Ác Seringico	Seringaldeído	Escopoletina	Coumarina	Sinapaldeído
13	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	NQ	0,709	1,49	ND	4,20	ND	ND	ND
15	NQ	ND	0,174	ND	0,355	ND	ND	ND
16	NQ	ND	0,231	ND	0,401	ND	ND	ND
17	NQ	ND	1,21	ND	ND	ND	ND	ND
18	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	NQ	ND	3,74	ND	ND	ND	ND	ND
20	NQ	0,442	1,39	ND	3,09	ND	ND	ND
21	NQ	0,306	0,517	ND	0,0845	ND	ND	ND
22	NQ	ND	0,633	ND	3,44	ND	ND	ND
23	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
24	NQ	ND	0,329	ND	ND	ND	ND	ND
25	NQ	0,823	1,76	ND	7,95	ND	ND	ND
26	NQ	0,837	<LQ	<LQ	4,90	ND	ND	ND

Amostras	Ác Gálico	Ác. Vanílico	Vanilina	Ác Seringico	Seringaldeído	Escopoletina	Coumarina	Sinapaldeído
27	NQ	0,846	0,0703	ND	ND	ND	ND	ND
28	NQ	ND	ND	7,37	25,2	ND	ND	ND
29	NQ	0,916	6,74	ND	33,6	ND	ND	ND
30	NQ	0,474	ND	1,03	4,62	ND	ND	ND
31	NQ	0,331	1,12	ND	0,955	ND	ND	<LQ
32	NQ	0,624	0,335	0,416	1,10	ND	ND	ND
33	NQ	ND	0,420	ND	1,65	ND	ND	ND
34	NQ	0,429	ND	0,323	0,456	ND	ND	ND
35	NQ	0,530	0,645	ND	1,58	ND	ND	ND
36	NQ	<LQ	0,488	ND	1,29	ND	ND	0,643
37	NQ	0,870	ND	1,08	4,60	ND	ND	ND
38	NQ	0,606	1,25	ND	6,96	ND	ND	ND
39	NQ	1,50	ND	4,86	<LQ	ND	ND	ND
40	NQ	3,70	0,734	0,932	1,63	ND	ND	ND

Amostras	Ác Gálico	Ác. Vanílico	Vanilina	Ác Seringico	Seringaldeído	Escopoletina	Coumarina	Sinapaldeído
41	NQ	0,319	ND	0,561	1,59	ND	ND	ND
42	NQ	0,802	ND	1,94	3,53	ND	ND	ND
43	NQ	0,614	0,595	ND	1,35	ND	ND	ND
44	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* NQ (Não Quatificado) ND (Não Detectado) <LQ (Menor que Limite de Quantificação)

Tabela 2. Continuação dos valores de concentração de outros Compostos Fenólicos

Amostras	Coniferaldeído	Trans	Ac.Elagico	Mirecetina	Quercetina	Eugenol	Catequina	Epicatequina
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,144
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,475
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,253
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,848	0,220
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,150
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0635	0,211
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Amostras	Coniferaldeído	Trans	Ac.Elágico	Mirecetina	Quercetina	Eugenol	Catequina	Epicatequina
14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,203
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,212	0,409
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,118	0,0654
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,522
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,139
21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,162	0,130
22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,246	0,729
24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,266
25	0,600	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Amstras	Coniferaldeído	Trans	Ac.Elágico	Mirecetina	Quercetina	Eugenol	Catequina	Epicatequina
42	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0729	<LQ
43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* Trans (Trans- Resveratrol), ND (Não Detectado), NQ (Não Quantificado), <LQ (Menor que o Limite de Quantificação)

Tabela 3. Valores de Concentração dos álcoois, acetato de etila, acroleína, acetona e ácido acético

Amostras	acroleína	acetona	acet etila	metanol	butanol-2	1-propanol	isobutanol	1-butanol	isoamilico	Ác acético
1	ND	1,13	3,90	ND	ND	20,1	18,3	ND	50,8	ND
2	4,97	2,16	37,9	1,64	ND	49,3	80,8	ND	74,4	33,7
3	3,03	1,59	47,1	22,3	1,62	152	215	1,99	161	164
4	3,50	1,17	50,2	ND	ND	96,2	122	1,28	614	256
5	<LQ	1,45	14,1	12,6	ND	ND	ND	ND	ND	82,1
6	12,8	2,14	125	ND	ND	110	121	3,21	324	41,8
7	2,23	0,419	21,4	29,1	ND	36,5	26,6	ND	81,0	ND
8	2,43	0,783	25,1	ND	ND	27,6	19,2	ND	64,7	ND
9	ND	ND	14,1	14,5	65,8	19,8	19,5	ND	100	35,2
10	ND	ND	14,4	2,28	2,88	19,0	23,4	ND	96,4	ND
11	3,27	0,876	26,9	ND	ND	78,6	57,3	ND	135	ND
12	<LQ	2,76	64,4	31,1	ND	6,85	20,2	ND	61,5	ND
13	ND	ND	ND	16,7	4,15	174	49,3	ND	10,1	ND

Amostras	acroleína	acetona	acet etila	metanol	butanol-2	1-propanol	isobutanol	1-butanol	isoamilico	ác acético
14	10,9	1,14	98,0	9,36	ND	83,5	84,5	2,70	313	23,1
15	3,33	1,69	31,8	ND	ND	36,7	4,17	ND	4,88	42,0
16	<LQ	1,38	141	34,7	ND	255	230	184	231	661
17	1,28	1,60	564	5,85	ND	22,4	ND	ND	ND	80,0
18	ND	1,61	4,27	17,9	ND	50,7	8,03	ND	6,91	ND
19	12,8	ND	72,9	ND	29,5	ND	ND	ND	ND	101
20	2,25	<LQ	74,1	26,3	ND	24,0	108	2,47	392	131
21	ND	0,537	10,4	ND	ND	24,8	553	ND	164	38,6
22	7,83	0,112	46,0	ND	ND	176	121	0,834	192	164
23	4,24	5,80	48,4	<LQ	ND	197	93,6	<LQ	2,05E+03	130
24	4,92	0,622	1,32	<LQ	ND	1,32	1,02	<LQ	1,57	1,75
25	7,04	1,87	69,1	<LQ	ND	35,2	53,0	<LQ	257	113
26	3,80	0,338	165	ND	ND	21,0	<LQ	ND	8,86	214
27	30,7	0,747	476	<LQ	ND	ND	ND	ND	1,94	70,7

Amostras	acroleína	acetona	acet etila	metanol	butanol-2	1-propanol	isobutanol	1-butanol	isoamilico	ác acético
28	27,8	3,43	399	ND	ND	343	<LQ	ND	383	253
29	6,85	3,09	57,0	ND	ND	24,3	32,7	ND	135	157
30	5,07	1,20	107	<LQ	ND	92,5	95,1	ND	290	827
31	8,70	1,29	27,5	ND	ND	24,9	ND	ND	4,16	206
32	3,14	0,617	42,1	ND	ND	114	ND	ND	1,30E+03	157
33	3,34	1,87	30,5	ND	ND	126	131	ND	852	165
34	ND	3,16	9,89	33,7	ND	49,6	49,9	ND	122	78,6
35	2,38	1,54	47,3	ND	ND	50,3	52,4	ND	162	131
36	14,2	1,02	62,1	ND	ND	79,3	46,0	1,75	281	486
37	1,62	0,317	56,9	ND	15,3	69,0	42,4	ND	257	486
38	1,80	0,838	38,9	ND	ND	43,0	65,2	ND	41,5	81,8
39	6,87	1,38	97,7	<LQ	ND	47,3	102	ND	1,00E+03	165
40	2,14	0,367	42,1	ND	5,30	51,5	33,7	ND	131	369
41	<LQ	3,08	28,4	ND	ND	145	113	ND	164	84,4

Amostras	acroleína	acetona	acet etila	metanol	butanol-2	1-propanol	isobutanol	1-butanol	isoamilico	ác acético
42	11,8	1,43	105	ND	ND	3,40	98,8	ND	481	191
43	3,12	0,490	21,0	ND	ND	16,7	8,93	ND	8,92	105
44	ND	1,42	12,2	ND	ND	13,6	20,5	ND	59,3	84,2

* Acet Etila (Acetato de Etila), ND (Não detectado), Isoamílico (Álcool Isoamílico), Ac. Acético (ácido Acético)

< LQ (Menor que o Limite de Quantificação).

Tabela 4. Valores de Concentração dos Metais

Amostras	Li	Mg	Na	Ca	Zn	Ba	Fe	Pb
1	ND	<LQ	2,39	0,256	0,0176	ND	0,0454	<LQ
2	ND	<LQ	1,45	0,199	0,0118	ND	0,119	<LQ
3	ND	<LQ	8,88	0,228	0,0147	<LQ	0,0819	ND
4	ND	<LQ	3,67	0,415	0,0156	ND	0,648	<LQ
5	ND	<LQ	4,73	0,223	0,0233	ND	0,0578	<LQ
6	ND	<LQ	1,06	<LQ	<LQ	ND	0,0454	ND
7	ND	<LQ	0,512	<LQ	<LQ	ND	0,0552	ND
8	ND	<LQ	0,544	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND
9	ND	<LQ	4,94	0,533	0,0262	ND	0,0315	<LQ
10	ND	<LQ	10,6	0,542	0,0196	ND	<LQ	0
11	ND	0,219	10,6	1,09	0,0274	<LQ	0,0265	<LQ
12	ND	0,284	12,9	1,77	0,222	ND	0,037	<LQ
13	ND	<LQ	4,18	0,417	<LQ	ND	<LQ	ND

Amostras	Li	Mg	Na	Ca	Zn	Ba	Fe	Pb
14	ND	0,167	7,63	0,690	0,0237	<LQ	0,0486	<LQ
15	ND	1,64	10,4	0,737	0,176	<LQ	0,231	0,0130
16	ND	<LQ	28,7	0,546	0,0307	<LQ	0,0206	<LQ
17	ND	<LQ	29,2	0,330	0,0358	<LQ	0,0304	<LQ
18	ND	0,139	2,95	0,508	0,0586	<LQ	0,0541	<LQ
19	ND	0,358	7,70	3,23	0,0530	<LQ	0,116	0,0160
20	ND	0,458	9,19	2,95	0,0543	<LQ	0,0413	<LQ
21	ND	<LQ	2,65	0,477	<LQ	ND	0,0393	<LQ
22	ND	<LQ	17,2	0,640	0,0974	<LQ	0,340	<LQ
23	ND	1,64	23,4	2,80	0,570	ND	0,165	ND
24	ND	<LQ	4,65	0,315	0,0257	<LQ	0,0215	ND
25	ND	0,391	17,8	1,96	0,206	<LQ	0,291	<LQ
26	ND	<LQ	13,7	0,709	0,0338	ND	0,112	<LQ
27	ND	1,64	10,4	0,737	0,176	ND	0,230	ND

Amostras	Li	Mg	Na	Ca	Zn	Ba	Fe	Pb
28	ND	2,06	29,3	1,06	0,0947	0	0,0931	ND
29	ND	0,686	4,08	1,17	0,0117	<LQ	0,0553	<LQ
30	ND	<LQ	10,0	0,545	0,0307	<LQ	0,0206	<LQ
31	ND	0,786	13,5	2,14	0,0345	<LQ	0,111	<LQ
32	ND	<LQ	14,1	0,562	0,0859	ND	0,329	<LQ
33	ND	<LQ	17,9	0,488	0,0175	ND	0,460	<LQ
34	ND	<LQ	18,0	0,488	0,0180	0,0130	0,460	0,0130
35	ND	0,303	9,04	1,28	0,0955	<LQ	0,0718	<LQ
36	ND	<LQ	9,99	<LQ	0,0303	ND	0,0375	ND
37	ND	0,369	10,1	0,722	0,0351	ND	0,0445	ND
38	ND	<LQ	11,1	0,653	0,0810	ND	0,0692	ND
39	ND	0,350	15,3	0,354	0,0815	ND	0,100	<LQ
40	ND	0,842	10,1	1,565	0,207	ND	0,0632	<LQ
41	ND	<LQ	19,0	0,360	0,128	ND	0,234	<LQ

Amostra	Li	Mg	Na	Ca	Zn	Ba	Fe	Pb
42	ND	0,821	34,9	0,433	0,140	ND	0,278	ND
43	ND	<LQ	12,6	<LQ	<LQ	ND	0,0656	ND
44	ND	0,312	6,30	0,331	0,103	<LQ	0,212	<LQ

* ND (Não detectado) <LQ (Menor que o Limite de Quantificação)

Tabela 5. Continuação dos valores de concentração dos outros Metais

Amostras	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	Sr	Cu
1	ND	ND	ND	ND	ND	0,0277	<LQ
2	ND	ND	ND	ND	ND	0,0234	<LQ
3	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0255	<LQ
4	ND	ND	ND	ND	ND	0,0337	<LQ
5	ND	ND	ND	ND	ND	0,0289	0,125
6	ND	ND	ND	ND	ND	0,0360	<LQ
7	ND	ND	ND	ND	ND	0,0204	<LQ
8	ND	ND	ND	ND	ND	0,0118	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	0,0364	<LQ
10	ND	ND	ND	ND	ND	0,0322	<LQ
11	0,0183	ND	ND	ND	ND	0,0318	0,143
12	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0627	<LQ
13	ND	ND	ND	ND	ND	0,0148	<LQ

Amostras	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	Sr	Cu
14	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0312	<LQ
15	0,0820	ND	ND	ND	ND	0,0590	0,412
16	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0216	<LQ
17	ND	ND	ND	ND	ND	0,0254	<LQ
18	ND	ND	ND	ND	ND	0,0123	<LQ
19	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0650	0,125
20	0,0765	ND	ND	ND	ND	0,0505	<LQ
21	ND	ND	ND	ND	ND	0,0278	<LQ
22	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0409	2,764
23	0,0306	ND	ND	ND	ND	0,0796	<LQ
24	ND	ND	ND	ND	ND	0,0216	<LQ
25	0,0102	ND	ND	ND	ND	0,0675	0,373
26	0,0541	ND	ND	ND	ND	0,0287	<LQ
27	0,0817	ND	ND	ND	ND	0,0593	0,412

Amostras	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	Sr	Cu
28	0,118	ND	ND	ND	ND	0,0965	0,252
29	0,0112	ND	ND	ND	ND	0,0638	<LQ
30	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0215	<LQ
31	0,0160	ND	ND	ND	ND	0,0733	0,125
32	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0762	1,13
33	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0714	0,836
34	0,0130	ND	ND	ND	ND	0,0710	0,836
35	0,0128	ND	ND	ND	ND	0,0686	0,186
36	ND	ND	ND	ND	ND	0,0518	<LQ
37	0,0157	ND	ND	ND	ND	0,0219	<LQ
38	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0556	0,126
39	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0361	0,593
40	0,0191	ND	ND	ND	ND	0,0445	1,08
41	<LQ	ND	ND	ND	ND	0,0186	0,997

Amostras	Mn	Co	Ni	Cr	Cd	Sr	Cu
42	0,0236	ND	ND	ND	ND	0,0251	1,38
43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
44	0,0125	ND	ND	ND	ND	0,0242	0,894

ND (Não detectado) <LQ (Menor que o Limite de Quantificação)

Tabela 6. Valores de Concentração dos Aldeídos e Cetonas

Amostras	Acetil	Formal	5-HMF	Acetal	Furfural	Propional	2,3 But
1	ND	0,178	ND	2,88	ND	1,21	18,9
2	ND	1,13	0,790	199	ND	1,36	ND
3	ND	1,82	15,7	16,2	ND	0,990	30,3
4	ND	0,145	39,0	44,5	ND	1,77	46,5
5	ND	0,749	3,34	24,9	ND	1,04	ND
6	ND	3,02	16,8	110	ND	1,55	72,7
7	ND	0,984	3,48	79,5	ND	0,537	ND
8	ND	1,09	ND	37,0	ND	0,525	0,311
9	ND	0,739	ND	12,1	ND	0,211	ND
10	ND	0,644	ND	11,1	ND	3,04	ND
11	1,62	1,17	ND	23,1	ND	0,431	1,88
12	ND	1,93	0,934	65,6	ND	0,742	ND
13	ND	0,352	0,278	3,84	ND	0,242	ND

Amostras	Acetil	Formal	5-HMF	Acetal	Furfural	Propional	2,3 But
14	ND	3,00	5,62	39,7	ND	0,577	13,7
15	ND	2,76	18,6	10,3	ND	1,06	ND
16	ND	2,86	56,6	13,2	ND	0,979	2,77
17	ND	0,893	ND	2,15	ND	1,37	4,81
18	ND	0,617	ND	113	ND	1,26	ND
19	ND	1,06	1,20	23,5	ND	0,281	ND
20	ND	2,63	239	41,2	ND	1,41	4,24
21	4,45	0,457	1,72	15,2	ND	0,591	0,575
22	ND	1,98	27,4	35,9	ND	1,03	1,33
23	ND	2,30	5,35	43,1	84,1	2,48	ND
24	ND	1,12	0,760	43,1	ND	0,362	1,19
25	ND	3,42	8,84	48,6	ND	0,102	3,86
26	ND	2,35	10,8	59,9	3,05	0,332	ND
27	ND	12,8	113	75,4	7,23	ND	ND

Amostras	Acetil	Formal	5-HMF	Acetal	Furfural	Propional	2,3 But
28	ND	9,15	82,9	39,3	ND	3,46	ND
29	ND	8,70	269	28,4	ND	1,66	<LQ
30	ND	4,22	6,01	38,5	ND	1,75	3,78
31	ND	2,03	20,8	44,7	9,08	ND	ND
32	ND	2,57	39,5	142E+01	15,6	ND	0,881
33	ND	2,15	17,0	28,4	ND	0,964	ND
34	ND	0,960	ND	20,3	ND	1,57	ND
35	ND	1,50	0,610	41,9	ND	1,32	0,237
36	ND	1,78	7,11	8,33	ND	0,499	1,59
37	ND	1,57	27,2	13,1	ND	0,719	0,846
38	ND	2,05	1,20	27,5	ND	0,412	0,503
39	ND	4,01	3,31	150	ND	0,545	4,64
40	ND	3,60	88,3	17,4	ND	ND	ND
41	ND	2,10	20,1	289	ND	1,54	0,697

Amostras	Acetil	Formal	5-HMF	Acetal	Furfural	Propional	2,3 But
42	ND	7,34	79,3	584	ND	0,531	2,26
43	ND	2,29	22,9	270	ND	0,273	0,421
44	ND	0,713	0,232	9,68	ND	0,445	ND

* Acetil (Acetilcetona), Formal (Formaldeído), 5-HMF (5-Hidroximetilfurfural),

Acetal (Acetaldeído), Furfural (Furfuraldeído), Propional (Propionaldeído),

2,3- But (2,3-Butanodiona), ND (Não detectado), <LQ (Menor que o Limite de Quantificação)

Tabela 7. Continuação dos valores de concentração dos outros Aledídos e Cetonas

Amostras	Crotonal	Isobut/but	Ciclopent	Benzal	Isovaleral	Valeral	Acetofe	Isoamilcetona
1	ND	2,18	ND	ND	0,515	1,00	ND	ND
2	ND	0,420	ND	ND	0,666	1,29	0,652	ND
3	1,67	2,74	ND	148	1,01	3,60	ND	ND
4	ND	5,65	1,02	17,4	246	ND	ND	ND
5	11,9	0,743	ND	ND	3,55	ND	ND	ND
6	4,98	171	1,00	2,34	ND	13,8	23,2	ND
7	2,62	ND	ND	ND	0,516	ND	1,76	ND
8	ND	0,124	ND	ND	0,513	ND	0,669	ND
9	1,13	ND	ND	46,5	2,01	1,74	ND	ND
10	ND	0,217	ND	ND	0,479	4,54	1,77	ND
11	ND	4,31	0,156	ND	0,568	ND	4,25	ND
12	ND	0,595	ND	ND	2,42	50,7	3,27	ND
13	0,570	0,418	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Amostras	Crotonal	Isobut/but	Ciclopent	Benzal	Isovaleral	Valeral	Acetofe	Isoamilcetona
14	6,70	1,35	ND	ND	30,6	1,42	5,49	ND
15	ND	<LQ	ND	10,9	<LQ	ND	ND	ND
16	ND	0,463	ND	26,3	97,1	5,87	ND	ND
17	ND	1,28	ND	ND	0,274	ND	2,17	ND
18	ND	38,6	ND	ND	1,05	0,0811	1,40	ND
19	ND	ND	ND	ND	14,5	ND	7,07	ND
20	ND	7,82	ND	ND	5,27	1,16	ND	ND
21	3,83	0,267	0,371	ND	0,514	19,9	ND	ND
22	<LQ	0,766	ND	8,87	26,1	ND	ND	ND
23	18,3	1,05	ND	208	2,33	ND	ND	ND
24	ND	0,416	ND	ND	0,367	4,48	ND	ND
25	17,5	1,50	ND	ND	1,32	5,65	ND	ND
26	ND	0,722	1,09	0,387	2,23	0,283	ND	ND
27	137	3,97	ND	1,27	ND	43,3	ND	ND

Amostras	Crotonal	Isobut/but	Ciclopent	Benzal	Isovaleral	Valeral	Acetofe	Isoamilcetona
28	3,50	ND	ND	6,86	0,119	1,57	ND	ND
29	ND	2,55	ND	ND	1,10	61,8	ND	ND
30	ND	0,749	ND	ND	4,48	33,8	5,65	ND
31	4,97	31,6	ND	28,3	1,92	ND	ND	ND
32	ND	1,35	ND	5,30	15,2	ND	ND	ND
33	ND	6,49	ND	167	0,596	ND	4,17	7,36
34	<LQ	1,13	ND	ND	4,59	ND	2,98	ND
35	ND	0,770	ND	ND	13,5	4,69	5,06	ND
36	ND	1,52	ND	11,9	87,2	ND	ND	ND
37	ND	3,12	ND	1,38	1,06	ND	4,62	ND
38	ND	1,22	ND	8,38	3,88	ND	ND	ND
39	ND	0,646	ND	9,81	3,90	ND	ND	ND
40	1,01	23,4	ND	15,3	22,9	ND	ND	ND
41	ND	5,15	ND	2,21	1,03	1,64	3,95	ND

Amostras	Crotonal	Isobut/but	Ciclopent	Benzal	Isovaleral	Valeral	Acetofe	Isoamilcetona
42	ND	7,13	ND	20,0	0,332	1,52	ND	ND
43	ND	ND	4,20	2,85	0,225	ND	ND	ND
44	ND	ND	ND	ND	0,586	25,7	<LQ	ND

* Crotonal (Crotonaldeído), Isobut/But (Isobutiraldeído + Butiraldeído), Ciclopente (Ciclopentanona), Benzal (Benzaldeído), Isovaleral (Isovaleraldeído), Valeral (Valeraldeído), Acetofe (Acetofenona), ND (Não detectado), <LQ (Menor que o Limite de Quantificação).

Apêndice 2-Valores de graduação alcoólica dos rums

Tabela 1. Graduação alcoólica específica de cada rum

Países	°GL	Países	°GL
Cuba	40	Cuba	40
Cuba	40	Venezuela	40
Cuba	40	Cuba	38
Cuba	40	USA	40
México	38	Porto Rico	43
Brasil	40	Guiana	40
Brasil	38	Costa Rica	35
Brasil	38	Cuba	40
Brasil	38	Cuba	40
Jamaica	40	Cuba	38
Barbados	43	Cuba	38
França	37,5	Cuba	36
França	37,5	Cuba	38
Guiana	40	Porto Rico	40
Canadá	40	Panamá	37,5
Hungria	50	Cuba	38
França	37,5	Cuba	38
Brasil	38	Panamá	37,5
Jamaica	40	Cuba	38
Cuba	40	Cuba	40
Cuba	38	Nicarágua	40
Brasil	38	Brasil	38