Irene Palerma Arias Chávez

Dos teores de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em aguardentes acondicionadas em tonéis de Carvalho.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Áreas de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr Douglas Wagner Franco

São Carlos

2015

AGRADECIMENTOS

Para a conclusão deste trabalho, a valiosa ajuda de várias pessoas, das mais diversas formas foi fundamental, meus mais sinceros agradecimentos:

A Deus.

Ao prof. Douglas, pela confiança e oportunidade.

Aos meus pais Serapio e Irene, a meus irmãos e a Renato.

Aos amigos(as) de Laboratório para o Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA): Alexandre, Felipe, Thiago, Silmara pela amizade e colaboração na execução deste trabalho.

A Veroneide, pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

A CNPQ e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Dependendo das etapas de produção, a aguardente de cana de açúcar, pode ser contaminada por Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que apresentam propriedades carcinogênicas e/ ou mutagênicas. Neste trabalho se determinou os teores de HPAs em aguardentes acondicionadas em tonéis de carvalho sem tostar e tostados por 1, 2 e 3 minutos. Os dados obtidos em função do tempo de envelhecimento e do tempo de tosta do tonel foram correlacionados. Após períodos variados, as amostras foram coletadas e submetidas a processos de extração em cartuchos de SPE (C18) e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência. Dos 16 HPAs monitorados pela Agencia de Proteção Americana (USEPA) foram analisados: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3 c,d)pireno.

Os HPAs nas aguardentes armazenadas apresentaram um perfil comum, atingindo teores máximos entre o 4º e o 12º dia de armazenamento, começando a diminuir até atingir valores, em alguns casos, próximos ao do branco. Realizaram-se dois experimentos de armazenamento, o 1º experimento ao longo de 553 dias e o 2º experimento por um período de 57 dias. As amostras armazenadas no 2º experimento (tonéis re-utilizados) apresentaram teores inferiores de HPAs em relação ao 1º experimento. A soma dos teores médios máximos dos 15 HPAs nas amostras de aguardente armazenada no 1º e 2º experimento respectivamente foram: 1 min. de tosta (27,76 -14,45 µg/L), sem tosta (20,34 -9,02 µg/L), 2 min de tosta (15,45 -10,38 µg/L) e 3 min de tosta (14,25 -12,89 µg/L). Os valores do branco para o 1º e 2º experimento foram: 10,88 e 6,89 µg/L, respectivamente. Com respeito ao benzo(a)pireno (BaP), os teores médios máximos alcançados em aguardentes envelhecidas em tonéis sem tosta e tostados por 1, 2 e 3 minutos foram respectivamente: 0,039; 1,401; 0,119 e 0,051 µg/L, atingindo teores maiores que o teor do branco do BaP (0,014 µg/L).

Palavras-chave: cachaça, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, tosta de tonéis.

ABSTRACT

During the different steps of production, the sugarcane spirits can be contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) which have carcinogenic and/or mutagenic properties. The scope this work is to determine the levels of PAHs in aged sugarcane spirits in oak barrels with and without toasting for later correlation of results depending on the aging time and the time of the burning barrel. The samples were stored in barrels without and with toasting for 1, 2 and 3 minutes. After varying periods, samples were collected and subjected to extraction processes using SPE (C18) cartridges and analyzed by using high efficiency liquid chromatography (HPLC) coupled with a fluorescence detector. We analyzed the following PAHs: naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, chrysene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene and indeno(1,2,3-c,d)pyrene.

PAHs in stored spirits had a common profile, reaching maximum levels between the 4th and 12th day of storage, from there starting to decrease to values in some cases near the blank. There were two storage experiments, 1st experiments through 553 days and the 2nd experiment for a period of 57 days. The samples stored in the 2nd experiment (re-used barrels) had lower levels of PAHs compared to the 1st experiment. The sum of the maximum average levels of 15 PAHs in spirits samples stored in the 1st and 2nd experiment were respectively: 1 min. the toast (27,76 - 14,45 µg/L), without toasting (9,02 - 20,34 µg/L), 2 min toast (15,45 - 10,38 µg/L), and 3 min toast (14,25 - 12,89 µg/L). Blank values for the 1st and 2nd experiment were 10,88 and 6,89 µg/L, respectively. With respect to the benzo(a)pyrene (BaP), the maximum average levels achieved in brandies aged in barrels without toast and toast for 1, 2 and 3 minutes were respectively: 0,039; 1,401; 0,119 and 0,051 µg/L, reaching higher levels than the blank content of BaP (0,014 µg/L). **Keywords:** Sugarcane, hydrocarbons polycyclic aromatic, toasted barrels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma geral da produção da aguardente de cana de açúcar.....	17
Figura 2- Estrutura dos 16 HPAs monitorados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos	23
Figura 3- Esquema proposto para a formação de HPA por meio de pirólise	24
Figura 4- Mecanismo de ativação metabólica do BaP e representação esquemática do aduto BaP 7,8-diol-9,10-epóxido de guanina no DNA e RNA de pele de ratinho	28
Figura 5- Representação esquemática dos diversos mecanismos de formação de adutos entre HPAs e DNA.....	29
Figura 6- Representação esquemática da degradação dos HPAs.....	31
Figura 7- Porcentagens dos 3,70 µg de HPAs proporcionado pelos diferentes grupos de alimentos.....	34
Figura 8- Teores médios de HPAs em cachaça envelhecida e em cachaça produzida com cana queimada e não queimada.....	39
Figura 9- Teores médios de HPAs em cachaças armazenadas em vidro e polietileno.....	44
Figura 10- Cromatograma do padrão dos 15 HPAs e da aguardente armazenadas por 4 dias em tonéis tostados por 1 e 3 min. Injeção de 20 µL de amostras concentradas em 500 µL.....	51
Figura 11- Cromatograma do Branco e de aguardente armazenadas por 4 dias em tonéis tostados por 1 e 2 min. Injeção de 20 µL de amostras concentradas em 500 µL	53
Figura 12- Cromatograma de aguardente armazenadas por 553 dias em tonéis sem tosta e tostados por 1 e 3 min. Injeção de 20 µL de amostras concentradas em 250 µL	54
Figura 13- Contribuição de HPAs nas amostras armazenadas em garrafas de vidro durante um mês.....	62
Figura 14- Teores médios totais (µg/L) dos 15 HPAs, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados	66
Figura 15- Teores médios totais (µg/L) para os 7 HPAs, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados	69

Figura 16- Teores médios totais ($\mu\text{g/L}$).dos 15 HPAs, do 2º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados...	71
Figura 17- Soma dos teores médios totais ($\mu\text{g/L}$) dos 15 HPAs, do 2º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados	73
Figura 18- Soma dos teores médios dos 15 HPAs, nas amostras de aguardente armazenadas por 57 dias, 1º e 2º experimento.....	74
Figura 19- Soma dos teores médios dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos, nas amostras de aguardente armazenadas por 57 dias, 1º e 2º experimento	75
Figura 20- Teores médios de fenantreno, das amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados (1º experimento).....	91
Figura 21- Teores médios de fenantreno, das amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados (2º experimento).....	91
Figura 22- Teores médios de fluoranteno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)	94
Figura 23- Teores médios de fluoranteno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)	94
Figura 24- Teores médios de pireno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento).....	97
Figura 25- Teores médios de pireno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento).....	97
Figura 26- Teores médios de antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)	100
Figura 27- Teores médios de antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)	100
Figura 28- Teores médios de benzo(a)antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)	103
Figura 29- Teores médios de benzo(a)antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)	103
Figura 30- Teores médios de criseno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento).....	106
Figura 31- Teores médios de criseno das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento).....	106

Figura 32- Teores médios de benzo(a)pireno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)	109
Figura 33- Teores médios de benzo(a)pireno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)	109
Figura 34- Teores de HPAs, a partir do tabaco carbonizado a temperaturas controladas.....	112
Figura 35- Degradação térmica da madeira.....	113
Figura 36- Soma dos teores médios dos 21 HPAs analisados com respeito ao incremento da intensidade da tosta interna da aduela do tonel	116
Figura 37- Soma dos teores médios dos 11 HPAs consideradas com maior risco cancerígeno, em relação ao incremento da intensidade da tosta interna da aduela do tonel	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Volume em milhões de litros/ano e valor da cachaça exportada de Brasil	19
Tabela 2- Principais países importadores da cachaça brasileira de um total de 9217312 litros de cachaça exportada no ano 2013.....	19
Tabela 3- HPAs considerados provável e possível carcinogênicos em humanos	30
Tabela 4- Teores de HPAs aceitos por alguns órgãos e ou legislações de alguns países.....	32
Tabela 5- Consumo de HPA em (μg) de uma dieta diária de 1,46kg de alimento	33
Tabela 6- Conteúdo de HPAs em alguns alimentos.....	35
Tabela 7- Níveis de Benzo(a)pireno reportados na literatura para alguns óleos..	36
Tabela 8- Teores médios de HPA em $\mu\text{g/kg}$ de cachaça envelhecida e cachaça obtida por cana queimada e não queimada	39
Tabela 9- Teor de HPAs nos caldos de cana de açúcar sem queima e queimada	40
Tabela 10- Teor de HPAs do caldo e do açúcar das usinas A e B.....	41
Tabela 11- Produção de HPAs dependendo da origem do carvalho e da intensidade de tosta	45
Tabela 12- Comprimentos de onda utilizados na programação do detector de fluorescência para cada HPAs	49
Tabela 13- Porcentagem de acetonitrila com respeito ao tempo	49
Tabela 14- Porcentagem média de recuperação nas soluções alcoólicas a 45° e nas amostras de cachaças quantificadas.....	56
Tabela 15- Funções dos padrões dos HPAs.....	57
Tabela 16- Limite de detecção e quantificação dos padrões de HPAs	58
Tabela 17- Porcentagens de exatidão e precisão	59
Tabela 18- Conteúdo de cada HPA ($\mu\text{g/L}$) de amostras de aguardente antes de ser armazenadas em garrafas de vidro.....	61
Tabela 19- Conteúdo de cada HPA ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de aguardente depois de 1 mês de armazenamento em garrafas de vidro	61
Tabela 20- Teores médios para os 15 HPAs, nas amostras de cachaça armazenadas durante 553 dias.....	65

Tabela 21- Teores médios para os 7 HPAs ($\mu\text{g/L}$) consideradas carcinogênicos pela USEPA, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas	68
Tabela 22- Teores médios totais dos 15 HPAs, nas amostras de cachaça armazenadas, no 2º experimento.....	70
Tabela 23- Teores médios dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos pela USEPA, nas amostras de cachaça armazenadas, em tonéis sem tosta e tostados, no 2º experimento	72
Tabela 24- Porcentagem de aumento e diminuição dos teores médios totais de HPAs com respeito ao Branco	76
Tabela 25- Porcentagem de aumento e diminuição da soma dos teores médios dos 7 HPAs considerados carcinogênicos, com respeito ao Branco.....	77
Tabela 26- Contribuição de cada HPA, na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas, em tonéis tostadas durante 1 minuto, no 1º experimento (1°T_1).....	79
Tabela 27- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas durante 1 minuto, no 2º experimento (2°T_1).....	80
Tabela 28- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 2 minutos, no 1º experimento (1°T_2)	81
Tabela 29- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 2 minutos, no 2º experimento (2°T_2)	82
Tabela 30- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 3 minutos, no 1º experimento (1°T_3)	83
Tabela 31- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 3 minutos, no 2º experimento (2°T_3)	84
Tabela 32- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis sem tosta, no 1º experimento (1°T_0)	85
Tabela 33- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis sem tosta, no 2º experimento (2°T_0)	86
Tabela 34- Porcentagens de contribuição de cada HPA.....	87

Tabela 35- Porcentagem de aumento e diminuição do fenantreno, com respeito ao Branco de cada experimento	92
Tabela 36- Porcentagem de aumento e diminuição do fluoranteno, com respeito ao Branco de cada experimento	95
Tabela 37- Porcentagem de aumento e diminuição do pireno, com respeito ao Branco de cada experimento	98
Tabela 38- Porcentagem de aumento e diminuição do antraceno, com respeito ao Branco de cada experimento	101
Tabela 39- Porcentagem de aumento e diminuição do benzo(a)antraceno, com respeito ao Branco de cada experimento	104
Tabela 40- Porcentagem de aumento e diminuição do criseno, com respeito ao Branco de cada experimento	107
Tabela 41- Porcentagem de aumento e diminuição do benzo(a)pireno, com respeito ao Branco de cada experimento	110

LISTA DE ABREVIATURAS DE HPAs

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

NA – Naftaleno.

AC – Acenafteno.

F– Fluoreno.

FE – Fenantreno.

AN – Antraceno.

FL – Fluoranteno.

PI - Pireno (PI),

BaA - Benzo[a]antraceno.

CR – Criseno.

BbF - Benzo[b]fluoranteno.

BkF - Benzo[k]fluoranteno.

BaP - Benzo[a]pireno.

DBaA - Dibenzo[a,h]antraceno.

BghiP - Benzo[g,h,i]perileno.

IP - Indeno[1,2,3-c,d]pireno.

BcF - benzo(c)fenantreno

BbF - benzo(b)fluoranteno.

BjkF - benzo(j,k)fluoranteno.

DBaIP - dibenzo(a,l)pireno.

DBaeP - dibenzo(a,e)pireno.

DBaHP - dibenzo(a,h)pireno

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Cachaça: Aguardente brasileira	15
1.1.1 Cachaça: Obtenção e Legislação.....	15
1.1.2 Mercado mundial da cachaça.....	18
1.1.3 Cachaça: Controle de qualidade e problemas na exportação.....	20
1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	21
1.2.1 Formação e fontes dos HPAs.....	21
1.2.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs	25
1.2.3 Metabolismo, mutagenicidade e carcinogenicidade.....	26
1.2.4 Degradação dos HPAs.....	30
1.2.5 Monitoramento e Controle dos HPAs.....	31
1.3. Contaminação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em alimentos e Cachaça.....	33
1.3.1 Contaminação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em alimentos.....	33
1.3.2 Contaminações de HPAs na cachaça.....	36
1.3.3 Processo de envelhecimento da cachaça e possível contaminação com HPAs	42
2. OBJETIVOS	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Amostras	47
3.2 Reagentes.....	47
3.3 Preparação dos padrões	48
3.4 Instrumentação.....	48
3.5 Condições cromatográficas.....	48

3.6 Extrações em fase sólida (SPE).....	50
4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	51
4.1 Análises dos cromatogramas das amostras de cachaça	51
4.2 Tratamento de dados.	55
4.2.1 Porcentagem de Recuperação.....	55
4.2.2 Função da concentração dos padrões de HPAs	56
4.2.3 Limite de detecção e quantificação	57
4.2.4 Exatidão e precisão.....	58
4.3 Interação de HPAs com o vidro.....	59
4.4. Análise da soma dos teores médios de HPAs em aguardentes armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados por 1, 2 e 3 minutos.....	63
4.4.1 Teores médios totais dos 15 HPAs estudados, no 1º experimento de armazenamento de aguardente em tonéis sem tosta e tostados.....	64
4.4.1.1 Teores médios totais dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos pela USEPA, em tonéis sem tosta e tostados, no 1º experimento.....	66
4.4.2 Teores médios totais para os 15 HPAs estudados, no 2º experimento de armazenamento.	69
4.4.2.1 Teores médios totais dos 7 HPAs considerados carcinogênicos pela USEPA no 2º experimento de armazenamento.	71
4.5. Normalização dos resultados a partir dos Brancos respectivos, em termos de porcentagens, da soma dos teores médios dos 15 HPAs.....	75
4.5.1 Normalização dos 15 HPAs, em termos de porcentagens, segundo o tempo de armazenamento.	75
4.5.2 Aumento e diminuição dos 7 HPAs, consideradas cancerígenos, em relação ao tempo de armazenamento.....	77
4.6. Porcentagem da contribuição de cada HPA, em relação ao tipo de tonel, no período de armazenamento da aguardente.	78
4.6.1 Porcentagem da contribuição de cada HPA, em relação ao tipo de tonel...	87

4.6.1.1 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis com 1 min. de tosta.	88
4.6.1.2 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis com 2 min. de tosta.	88
4.6.1.3 Porcentagem da contribuição de cada HPA, para tonéis com 3 min de tosta.	89
4.6.1.4 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis sem tosta.....	89
4.7 Análises do teor médio de HPAs considerados tóxicos pela USEPA, nas amostras de aguardentes armazenadas em tonéis sem tosta e tostadas.....	90
4.7.1 Fenantreno.....	90
4.7.2 Fluoranteno.....	93
4.7.3 Pireno.....	96
4.7.4 Antraceno.....	99
4.8 Análise dos teores médios dos HPAs considerados cancerígenos pela USEPA, nas amostras de aguardente.....	102
4.8.1 Benzo(a)antraceno.....	102
4.8.2 Criseno.....	105
4.8.3 Benzo(a)pireno.....	108
4.9 Interpretação dos resultados dos teores de HPAs, no processo de armazenamento de aguardente de cana de açúcar em tonéis de carvalho com e sem tosta.....	111
5. CONCLUSÕES.....	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cachaça: Aguardente brasileira

1.1.1 Obtenção e Legislação

A cana de açúcar é uma planta pertencente ao gênero *Saccharum* e à família das Gramíneas Perenes⁽¹⁾ e têm 3 componentes principais: sacarose, fibra e água em porcentagens aproximadas de 12, 15 e 70 %, respectivamente. A composição da cana depende muito de fatores como a sua variedade, a região e as condições climáticas onde é cultivada e o grau de maturidade.^(1,2)

A cana de açúcar é a principal matéria prima para a elaboração da Cachaça e o Brasil, com uma produção de 719 milhões de toneladas no ano 2011, é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido pela Índia, China, Tailândia e México.⁽³⁾ O Brasil tem a capacidade de produzir maiores quantidades de cana de açúcar, das que os atuais, já que do 100% da área total do país, a área que poderia ser aproveitável ao cultivo de cana de açúcar é de 6.04%, mas atualmente só se aproveita um 0.74%.^(3, 4)

A aguardente de cana de açúcar é uma bebida destilada obtida a partir da fermentação da cana de açúcar. Obviamente existe a necessidade de oferecer uma bebida de qualidade que se encaixe dentro dos padrões internacionais de qualidade e de segurança alimentar. O governo do Brasil elaborou e publicou várias portarias, decretos, leis e instruções normativas, que passaram a reger a fabricação da cachaça.^(5,6)

Segundo a lei 8.918 de 14 de julho de 1994 regulamentada pelo decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, no capítulo VII na seção IV “Das bebidas alcoólicas destiladas”, dispõe no artigo 52, que a aguardente de cana de açúcar tem uma graduação alcoólica de 38 a 54% v/v, a 20 Celsius, obtida de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de

cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose. ^(5,6)

No artigo 53, dispõe que a Cachaça é uma bebida típica e exclusiva da aguardente de cana de açúcar produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v, a uma temperatura de 20°C, obtida exclusivamente pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro. ^(5,6)

Segundo os artigos 52 e 53 que diferenciam a Cachaça da aguardente da cana de açúcar se podem chegar à diferentes conclusões, como por exemplo que a Cachaça é uma aguardente de cana de açúcar, mas um aguardente de cana de açúcar não necessariamente é Cachaça. Outra diferença é a graduação alcoólica na aguardente que é maior que na Cachaça e que a aguardente de cana de açúcar pode ser obtido em qualquer lugar do mundo, mas a Cachaça como tal, só pode ser produzida no Brasil. ^(5,6)

A cachaça envelhecida segundo a lei 8.918 tem que conter, no mínimo, cinquenta por cento de aguardente de cana envelhecida em um tonel de madeira por período não inferior a um ano, podendo ser adicionada de caramelo para a correção da cor. ^(5,6)

O processo da produção da Cachaça pode se resumir nas seguintes etapas: preparação da matéria prima (corte da cana, colheita e transporte), seguido pela moagem (extração, diluição e filtração do caldo), fermentação e destilação. A aguardente de cana obtida ainda pode ser envelhecida em tonéis de madeira para finalmente ser engarrafada e comercializada.⁽⁷⁾ O processo da produção da cachaça se pode resumir no seguinte fluxograma:

Figura 1- Fluxograma geral da produção da aguardente de cana de açúcar

Fonte: Adaptado da URGEL DE ALMEIDA LIMA, 1999. ⁽⁸⁾

No território nacional, a produção da cachaça é realizada segundo duas formas principais: industrial e artesanal. A cachaça industrial usa modernas colunas de destilação e recursos de análises laboratoriais. O maior produtor do país é o estado de São Paulo. A cachaça artesanal usa o alambique para a destilação e geralmente é produzida por pequenos produtores com recursos mais modestos sendo responsável por menos da quarta parte da produção anual de cachaça considerando-se o maior produtor da cachaça artesanal o estado de Minas Gerais. ^(9,10)

1.1.2 Mercado mundial da cachaça

Em números aproximados da produção total da cana o 50,5% são destinados à fabricação de açúcar, 39,6% ao etanol (combustível) e os 9,6% restantes para outras finalidades, entre eles cachaça, sementes, ração animal, açúcar mascavo e outras. ⁽⁴⁾

Apesar de usar menos de 9.6 % de cana para a produção da aguardente, a produção brasileira segundo o Programa de Desenvolvimento da Aguardente de Cana, Caninha, e Cachaça (PBDAC) especifica que a bebida, tem um potencial de produzir aproximadamente 1,5 bilhões de litros (que foi a produção do ano 2000), não obstante a partir do ano 2008, se produz menos de 800 milhões de litros. ^(9,10)

No mercado interno, é a segunda bebida alcoólica mais consumida, depois da cerveja. Estima-se que o mercado da produção da cachaça tem cerca de 40 mil produtores, dos quais 98% são pequenos produtores e microempresários, quatro a cinco mil marcas disputam o mercado interno e externo, gerando 600 mil empregos na população. Quase toda a cachaça é dirigida para o mercado interno, apenas 1% da produção anual de aguardente é destinada à exportação obtendo um faturamento aproximado de 600 milhões de dólares ao ano. ^(9,10) A Tabela 1 apresenta o valor meio do litro da cachaça exportada, que varia entre US\$ 0,60/litro e US\$ 1,29/litro.

Tabela 1- Volume em milhões de litros/ano e valor da cachaça exportada de Brasil

Ano	Volume (milhões Litros/ano)	Valor (milhões dólares)
2000	13,429	8,147
2001	10,150	8,453
2002	14,535	8,722
2003	8,648	9,006
2004	8,604	11,072
2005	8,693	10,456

Fonte: VERDI, 2006, p. 94. ⁽⁹⁾

No mercado Externo, como se pode observar na Tabela 1, o volume exportado apresentou uma tendência de redução desde o ano 2000 até o 2005, mas o faturamento cresceu, pois aumentou o valor por litro da cachaça no mercado. No ano de 2013 a cachaça foi exportada para 59 países, com a colaboração de mais de 60 empresas, com um total de 9,21 milhões de litros, gerando uma receita de US\$ 16,59 milhões. Na Tabela 2 se observa os principais países de destino na exportação.^(11,12)

Tabela 2- Principais países importadores da cachaça brasileira de um total de 9217312 litros de cachaça exportada no ano 2013

País	Valor (mil dólares)	Porcentagem (%)
Alemanha	2.726	29,58
Paraguai	1.089	11,81
Portugal	747	8,10
Estados Unidos	704	7,64
França	523	5,68
Bolívia	487	5,28
Espanha	380	4,22

Bélgica	352	3,82
Chile	288	3,12
Itália	273	2,96
Outros	1.649	17,89

Fonte: IBRAC, 2013.⁽¹²⁾

Pode-se observar na Tabela 2 que os principais destinos da cachaça, são os países de continentes americano e europeu, onde a cachaça com quase 1 % na exportação, compete com a cerveja, que é a bebida mais consumida no mundo, e com os destilados oriundos de cada país. No continente asiático a bebida alcoólica mais consumida são as bebidas destiladas. Assim a cachaça tem muitas oportunidades para expandir o seu mercado.⁽³⁾

Um estudo de Euromonitor International no ano 2011, informa que a cachaça é a quarta bebida destilada mais consumida no mundo e que a terceira marca mundial mais vendida em bebidas destiladas é a cachaça Pirassununga 51. Com tudo isso se pode dizer que os consumidores apreciam sensorialmente a cachaça.⁽¹³⁾

1.1.3 Cachaça: Controle de qualidade e problemas na exportação.

Apesar da tradição e da importância econômica desta bebida, a cadeia produtiva da aguardente no país não é tecnologicamente homogênea e procura novas tecnologias e parâmetros, para controlar a sua qualidade e atingir uma melhor padronização da bebida, pois o mercado torna-se cada vez mais exigente, competitivo e anseia cada vez mais por produtos com melhores e mais definidos padrões de qualidade.

A aguardente de cana ou caninha está submetida à Legislação Nacional, de responsabilidade do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA)⁽¹⁴⁾, que estabelece os padrões de identidade e de qualidade aos quais a bebida deve atender. A Instrução Normativa nº 13 de 30 de junho de 2005, fixa a identidade dessas características de qualidade que deve obedecer a Aguardente de Cana e a Cachaça na qual se regula os limites de alguns contaminantes

como: acroleína (50ppm em álcool anidro), álcool sec-butílico (100 ppm em álcool anidro), álcool n-butílico (30ppm em álcool anidro), chumbo (200 ppb), arsênio(100 ppb), cobre (5ppm)e principalmente o carbamato de etila (150 ppb).^(6,15) Em outros países o limite legal de cobre em bebidas destiladas é de 2 ppm.⁽¹⁵⁾

Existem contaminantes que se encontram na aguardente e cujos teores são monitorados nos países europeus, nos Estados Unidos da América e Canadá, na qual ainda não tem uma legislação brasileira adequada. Entre esses compostos encontram-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), as quais apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas colocando em risco a saúde.⁽¹⁶⁾

A contaminação de alimentos e bebidas por HPAs deve-se principalmente à poluição ambiental e a alguns tipos de processamentos como a defumação, secagem e a torrefação. Desde que o potencial carcinogênico dos HPAs foi comprovado, principalmente o benzo(a)pireno, pesquisas têm sido desenvolvidas em diferentes países para determinar a presença desses compostos nos mais variados gêneros alimentícios.^(17,18)

Os efeitos tóxicos de alguns HPAs estão associados com sintomas como dermatite aguda e crônica, irritação das vias respiratórias, lacrimejamento ocular, fotofobia, edema palpebral e hiperemia conjuntival. Muitas dessas substâncias também têm um efeito negativo sobre o sistema imunitário, uma característica que parece estar associada com o seu potencial carcinogênico.⁽¹⁸⁾ Entre os efeitos cancerígenos estão associados o câncer de pulmão, bexiga, pele e no sistema hematopoiético pode causar leucemia e linfoma.⁽¹⁹⁾

1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

1.2.1 Formação e fontes dos HPAs

Os HPAs são considerados agentes mutagênicos e cancerígenos. Alguns HPAs de baixo peso molecular são extremamente tóxicos. A maioria dos HPAs

com quatro ou mais anéis aromáticos, são considerados agentes genotóxicos e capazes de se acumularem na cadeia alimentar. Estão conformados por dois ou mais anéis de benzeno fundidos durante a combustão incompleta a altas temperaturas (500-800 °C) ou a baixas temperaturas com períodos longos (100-300 °C); formando-se pela decomposição térmica de moléculas orgânicas e uma recombinação subsequente.⁽²⁰⁾

Têm-se duas hipóteses como mecanismo da sua formação dos HPAs que são os processos químicos: a pirólise e a pirossíntese.^(21,22) Durante a combustão incompleta a altas temperaturas (300 a 800 °C) o conteúdo de oxigênio diminui e a matéria orgânica é reduzida a pequenos fragmentos moleculares (pirólise), como acetileno (C₂) e 1,3 butadieno (C₄). A maioria dos radicais livres C₂ e C₄ se recombina sucessivamente e formam HPAs (pirossíntese). Os primeiros HPAs formados serão de baixo peso molecular, sendo submetidos depois a uma nova pirólise e pirossíntese para formar HPAs de maior peso molecular pelo processo de nome Zig-zag.^(22,23)

Segundo a fonte de origem, os HPAs, podem-se classificar em: petrogênicos: formados por fontes petroleiras e derivados, pirogênicos: formados por processos de combustão e biológicos: sintetizados por organismos vivos.⁽²⁴⁾ Os HPAs são introduzidos ao meio ambiente de maneira natural e antropogênica. As fontes naturais são a queima da floresta, emissões vulcânicas, afloramentos de petróleo, síntese por organismos como bactérias, algas e fungos.^(25,26) Além de isso, com respeito à concentração, as fontes naturais de HPAs são insignificantes comparados com as fontes antropogênicas.^(16,23,27) Na Figura 2 se podem apreciar os 15 HPAs estudados e na Figura 3 se pode observar um esquema para explicar a sua formação.

Figura 2- Estrutura dos 16 HPAs monitorados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Fonte: GALINARO, 2006, p. 27.⁽²¹⁾

Figura 3- Esquema proposto para a formação de HPA por meio de pirólise

Fonte: LOPES et al.,1996, p. 499. ⁽²³⁾

Os HPAs de origem antropogênicos geralmente têm como fontes: as indústrias de produção de carvão, a combustão da gasolina, o refino do petróleo ⁽²⁸⁾, incineração de resíduos domésticos e industriais, produção de alumínio, queimadas das florestas ⁽²⁹⁾, geração de energia via queima de combustíveis fósseis, emissão de motores de veículos (particularmente á diesel), fumo e incêndios ^(30,31). A indústria do petróleo e a queima de combustíveis fósseis são as principais fontes de produção dos HPAs. ⁽²⁴⁾

Pode-se entender que os HPAs são liberados durante a combustão na forma de vapores e tendo em conta a suas baixas pressões de vapor, a maioria dos HPAs sofrem condensação principalmente em materiais particulados presentes na combustão e então podendo ser transportadas a grandes distancias pelos ventos, contaminando outras áreas. ⁽³²⁾ Este é um problema com o uso do álcool combustível, produzido com cana não queimada, pois no processo de combustão no interior do motor os HPAs que não são destruídos, podem retornando à atmosfera. ⁽³³⁾

Um estudo realizado na Inglaterra estima que um total de cerca de 54.000 toneladas destas substâncias contaminam o ambiente no território do Reino Unido. Processos de combustão de matéria orgânica seriam responsáveis pela introdução decercade1000toneladas/ano de HPA. Destas os veículos motorizados responderiam por cerca de 80 toneladas/ano.⁽³¹⁾ A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), estimou que mais de 5 milhões quilos de HPAs estão entre as substâncias tóxicas lançadas no ano de 2000.

1.2.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs

Os HPAs são compostos sólidos, de cor branca ou amarelo pálido. São formados por carbono e hidrogênio mediante enlaces covalentes, tendo no mínimo dois anéis aromáticos conjugados. Os HPAs possuem características comuns, como baixa solubilidade em água que diminui com o aumento de numero de anéis aromáticos da molécula, apresentam coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000 demonstrando assim grande afinidade lipofílica que aumenta também com o numero de anéis. Com respeito a sua volatilidade diminui com o aumento do peso molecular e por consequência, os HPAs de menor peso molecular são mais voláteis e tem maiores pressões de vapor. Por outro lado a constante de Henry diminui com o aumento do peso molecular.⁽³¹⁾

Como consequência destas propriedades, estes compostos podem ser encontrados na atmosfera em fase sólida adsorvida no material particulado do ar, ou em fase gasosa causando problemas ao meio ambiente e à saúde humana.⁽²⁹⁾ No solo, os HPAs encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Na água tem uma solubilidade limitada, favorecendo a sua tendência de associar-se a partículas solidas, formando parte dos sedimentos aquáticos ⁽³⁴⁾. As meias vidas dos compostos de maior peso molecular são relativamente elevadas e indicam que sua degradação é lenta, como o benzo(g,h,i)perileno que tem uma meia vida de quase 10 anos ^(31,35). No Anexo N 1 se podem observas as constantes fisicoquímicas dos HPAs.

1.2.3 Metabolismo, mutagenicidade e carcinogenicidade.

No ano de 1775, um médico inglês, Sir Percival Pott, associou pela primeira vez um tipo de tumor genital dos limpadores de chaminés pela exposição prolongada à fuligem. Quase 100 anos depois os médicos Von Volkman (alemão) e Joseph Bell (escocês) descreveram uma elevada proporção de cânceres em trabalhadores do alcatrão da hulha e a parafina. Dois pesquisadores japoneses, Katsuburo e Koichi, conseguiram demonstrar que a aplicação do alcatrão da hulha em coelhos lhes originava câncer da pele. Entretanto o alcatrão da hulha contém diversos compostos e não se conhecia qual composto era responsável pela doença. No ano de 1920, Ernest Kennaway e seu equipe do Royal Câncer Hospital em Londres, conseguiram demonstrar que certos compostos como o benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno obtidos do alcatrão da hulha eram os responsáveis dos tumores na pele de ratos. ⁽³⁶⁾

A partir dessas pesquisas o interesse sobre os HPAs, aumentou, e hoje se conhecem aproximadamente mais de 10000 compostos diferentes de HPAs. Os HPAs de baixo peso molecular geralmente têm efeitos tóxicos e os HPAs de elevada massa molecular, entre cinco ou seis anéis, além de serem tóxicos também são altamente mutagênicos, genotóxicos e pro-carcinogênicos. Estes precisam sofrer uma ativação metabólica preliminar para formar o carcinogênico ativo e reagir com o DNA. ^(18,21)

A exposição humana aos HPAs se produz por inalação, ingestão e via cutânea. Depois da absorção do organismo, os HPAs se distribuem no corpo especialmente em zonas de maior conteúdo graxo. Os órgãos mais afetados são os pulmões, aparelho digestivo e a pele. Os HPAs sofrem uma série de transformações pelas enzimas antes de serem eliminados pelo na urina e nas fezes. Este processo se conhece como detoxificação. Entre tanto durante este processo alguns HPAs como o benzo(a)pireno são ativados formando espécies DNA-ligantes como diol-epóxidos que podem iniciar tumores. ⁽³⁶⁾

Pode-se observar na Figura 4 que no processo de detoxificação dos HPAs, alguns deles como o benzo(a)pireno, altamente cancerígeno, são metabolizados

pelas enzimas hepáticas em diol-epóxidos que são compostos intermediários e tem a capacidade de aderir ao DNA formando adutos. O DNA é fundamental na vida, quando a célula se divide, cada célula resultante tem uma cópia do DNA original. Como o DNA se encontra ligado na forma de um aduto, fará uma cópia defeituosa produzindo uma mudança na molécula ou uma mutação. Muitos desses processos não têm consequência para a célula, mas quando a mutação se produz em alguns genes que controlam o crescimento celular, este torna-se descontrolado formando tumores cancerígenos. ^(36, 37)

Até agora não se conhece o mecanismo para explicar a ativação dos HPAs, mas existem quatro possibilidades 1) oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diol-epóxidos (é o mecanismo mais aceito); 2) formação de ésteres benzílicos, eletrofílicos, através de uma série de reações de substituição, 3) produção de radicais catiônicos através da oxidação enzimática com envolvimento de um elétron e 4) de-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis produzindo quinonas capazes de reagirem diretamente com o DNA ou O_2 gerando espécies oxigenadas reativas, como radicais hidroxilas ou ânions superóxidos que atacam o DNA, conforme representado na Figura 5. Estes mecanismos não são excludentes, podendo ocorrer simultaneamente. ⁽³¹⁾ Na Tabela 3 se podem observar os HPAs considerados provável e possível carcinogênicos.

Figura 4- Mecanismo de ativação metabólica do BaP e representação esquemática do aduto BaP 7,8-diol-9,10-epóxido de guanina no DNA e RNA de pele de ratinho

Fonte: Adaptado de ALLAN H. CONNEY, p. 4888.⁽³⁷⁾

Figura 5- Representação esquemática dos diversos mecanismos de formação de adutos entre HPAs e DNA

1. Mecanismo por formação de diol-epóxido

2. Mecanismo por formação do radical-cátion

3. Mecanismo de formação de quinona

4. Mecanismo por oxidação benzílica

Fonte: PEREIRA NETTO, 2000, p. 768. ⁽³¹⁾

Tabela 3- HPAs considerados provável e possível carcinogênicos em humanos

Agencia	HPAs	Classificação carcinogênica
US Departamento de Saúde e Serviços Humanos (HHS)	BaA, BbF, BaP, DBahA e IP	Demonstrado carcinogênico em animais
Agencia Internacional de Pesquisa em câncer (IARC)	BaA e BaP	Provável carcinogênico humano
	BaF, BkF e IP,	Possível carcinogênico humano
	AN, BghiP, BeP CR, FL, F, FE e PI	Não classificado como carcinogênico humano
(US EPA) Agencia de Proteção Ambiental	BaA, BaP, BbF, BkF, CR, DBahA, IP	Provável carcinogênico humano
	AC, AN, BghiP, FL, F FE e PI	Não classificado como carcinogênico humano (tóxico)

Fonte: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2009, p. 35. ⁽³⁸⁾

1.2.4 Degradação dos HPAs.

A degradação biológica é a principal via de eliminação dos HPAs no solo. Mas a degradação dos HPAs no ambiente pode ocorrer através físico-químicos como a volatilização, sedimentação, bio-acumulação, oxidação química, fotooxidação e outros. Estes processos de degradação são lentos e incompletos.

A fotooxidação é um processo pelo qual por efeito da luz e da temperatura se produz a desestabilização da molécula e ao rompimento das ligações, dos HPAs. ⁽³⁹⁾

Figura 6- Representação esquemática da degradação dos HPAs

Fonte: RAKESH M. PAWAR, 2012, p. 35. ⁽³⁹⁾

1.2.5 Monitoramento e Controle dos HPAs.

Um estudo realizado em pessoas não fumantes e não ocupacionalmente expostas aos HPAs, estimou-se uma ingestão diária total, de cerca de 3,12 g de 8 HPAs: benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CR), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(a)pireno (BaP), benzo(k)fluoranteno (BkF), dibenzo(a,h)antraceno (DBahA), indeno(1,2,3,c-d)pireno (IP) e benzo(g,h,i)perileno (BghiP). Os alimentos foram os responsáveis por cerca de 96% desta ingestão. O restante foi absorvido diretamente do ar (1,6%), da água (0,2%) e do solo (0,4%). ⁽²⁴⁾.

Sendo os alimentos a maior fonte de ingestão dos HPAs, existe a preocupação em regular e monitorar os HPAs na indústria alimentaria. Com respeito às bebidas, até o presente momento não existe limite legal universal para os teores de HPAs. Na falta de limites legais, alguns países passaram a adotar limites próprios.

Tabela 4- Teores de HPAs aceitos por alguns órgãos e ou legislações de alguns países

Países	Hidrocarbonetos	Limite	Alimento
(1) Alemanha, Áustria, República Tcheca, Eslováquia, Itália e Polônia	Benzo(a)pireno	1 µg/kg	Alimentos defumados
(2) Alemanha (German society for fat science)	HPAs totais/ HPAs de elevada massa molecular	25 µg/kg e 5 µg/kg	Alimentos defumados
(3) Itália (Italian ministry of health) e Espanha (Council regulation, ordem 25 de julio 2001)	Indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(e)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno dibenzo(a,h)antraceno	2 µg/kg e a soma 5 µg/kg	Resíduos de óleo de oliva
(4) Uniao europeia (Directive 98/83/EC)	Benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno indeno(1,2,3-c,d)pireno	100 ng/L	Água potável
(5) Uniao europeia (Directive 98/83/EC)	Benzo(a)pireno	10,0 ng/L	Água potável
(6) Uniao europeia (Directive 88/388)	Benzo(a)pireno	0,03 µg/kg	Alimentos defumados
(7) EUA (Snack food association, SFA)	Benzo(a)pireno benzo(a)antraceno	10 µg/kg 20 µg/kg	Aromas/aromatizantes condimentos
(8) Brasil	Benzo(a)pireno	0,7µg/L	Água envasada

Fonte: VENTURINI FILHO, 2011, p. 360.⁽⁴⁰⁾

1.3. Contaminação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em alimentos e Cachaça.

1.3.1 Contaminação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em alimentos

Dennis e Massey em 1983 estudaram e quantificaram 11 HPAs em diferentes grupos de alimentos, e calcularam o teor de HPAs consumido em um dia por uma pessoa, conforme à porcentagem de consumo de cada grupo de alimentos como: cereais(16%), carne(10%), pescado(2%), óleos e alimentos gordurosos (manteiga, margarina e queijos)(5%), frutas e açúcares(12%), tubérculos(12%), vegetais(8%), bebidas(8%) e leite(27%). . Na Tabela 5 se mostram os teores de cada HPA em μg de uma ingestão diária de 1.46kg de alimento. ⁽⁴¹⁾

Tabela 5- Consumo de HPA em (μg) de uma dieta diária de 1,46kg de alimento

HPAs	Consumo de HPA(μg)	HPAs	Consumo de HPA(μg)
Fluoranteno	0,99	benzo(k)fluoranteno	0,06
Pireno	1,09	benzo(a)pireno	0,25
benzo(a)antraceno	0,22	benzo(ghi)perileno	0,21
Criseno	0,50	dibenzo(ah)antraceno	0,03
benzo(e)pireno	0,17	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0
benzo(b)fluoranteno	0,18	-	-
Teor total de HPAs		3,70 μg	

Fonte: MASSEY et.al., 1983, p. 573. ⁽⁴¹⁾

Pode-se observar que o teor total de HPAs consumido por uma pessoa em uma dieta diária está em torno de 3.70 μg , dos quais, 35.1% de HPAs é oriundo da ingestão de cereais e 34.1% pelos óleos e alimentos gordurosos, as bebidas aportam 0,1% de HPAs. Na Figura 8 se podem observar as porcentagens de contribuição dos 3,70 μg de HPAs da Tabela 5, por cada grupo de alimentos. ⁽⁴¹⁾

Figura 7- Porcentagens dos 3,70 µg de HPAs proporcionado pelos diferentes grupos de alimentos

Fonte: MASSEY et.al., 1983, p. 573.⁽⁴¹⁾

Atualmente há muitos estudos sobre a contaminação de HPAs em diversos tipos de alimentos. Camargo e Toledo no ano 2002 estudaram o conteúdo de 10 HPAs: FL, PI, BaA, CR, benzo(e)pireno (BeP), BbF, BkF, BaP, DBahA e BghiP em alimentos tais como: cereais, farinha, massas, panificados, leguminosas, tubérculos, produtos cárneos defumados, açúcares e pizza. Os níveis de contaminação nos alimentos analisados variaram na faixa de 0,07 a 9,29 µg/kg. O açúcar é o alimento que apresentou a maior concentração média de HPAs totais de 15,44 µg/kg, seguido pelas carnes defumadas 5,68 µg/kg.⁽⁴²⁾

A contaminação de HPAs nos alimentos deve-se principalmente ao seu processamento como: defumação, torrefação, secagem direta com madeira e também pela poluição do ar, da água e pela presença de HPAs nos solos de cultivo⁽⁴³⁾. Na Tabela 6 podem ser observadas os teores de HPAs encontrados em diferentes tipos de alimentos, onde se pode observar, que o queijo defumado obtido pelo processo controlado contém a décima parte do teor de HPAs que o queijo obtido pelo método caseiro.⁽⁴⁴⁾

Tabela 6- Conteúdo de HPAs em alguns alimentos

Alimento	Teores de HPAs	Autor
Vegetais	11 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Ashraf e Salam (2012)
Café	0,814 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Tfouni et al. (2012)
Linguiça	98,48 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Lorenzo et al. (2011)
Pescado	0,03 a 4,54 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Azevedo, T. e Camargo (2006)
Creme vegetal	4,1 a 7,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Camargo e Toledo (2000)
Margarina	1,7 a 3,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Camargo e Toledo (2000)
Maionese	1,0 a 21,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Camargo e Toledo (2000)
Queijo defumado*	0,11 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Suchanova et al. (2008)
Queijo defumado (caseiro)	1,11 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	Suchanova et al. (2008)

Fonte: FONSECA, 2013, p.38.⁽⁴⁴⁾

*Processocontrolado

A ocorrência de HPAs em frutas e vegetais se deve principalmente à poluição ambiental. Neste caso, o material particulado se deposita na superfície destes, onde são concentrados pela camada de cera através de adsorção superficial.⁽⁴⁵⁾

Em um estudo sobre as fontes de HPAs no café e no chá-mate foram avaliados os HPAs: FL, PI, BaA, CR, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA e BghiP. No pó de café se encontraram teores de HPAs de 20,04 mg/kg, no café fervido 17,17 mg/kg, no café coado 3,06 mg/kg. No chá-mate o teor foi de 0,7 $\mu\text{g/kg}$.⁽⁴⁶⁾ Quando o pó de café é fervido juntamente com a água, a concentração de HAP é muito próxima à existente no pó. No entanto, quando o café é coado por processo direto, a liberação de HAP para a bebida diminui. Foi demonstrado que a cafeína aumenta a solubilidade do BaP em água pela formação do complexo benzo(a)pireno-cafeína.⁽⁴⁶⁾

Geralmente as carnes quando são assadas na brasa podem alcançar concentrações de até 50 ppm de BaP, pela gordura queimada e da madeira pirolisadas no fogo. Ademais os HPAs gerados pela fumaça, são absorvidos e depositados na camada mais externa da carne, aumentando as concentrações

de HPAs. Também se encontraram HPAs nos alimentos embutidos, hambúrgueres, frango, peru, pescados, bacon e cebola que foram assadas na brasa. ⁽⁴³⁾

A presença de HPAs nos produtos de origem marinha se deve principalmente à contaminação ambiental que ocorre através do derramamento de óleo, efluentes industriais, ou da deposição de HPAs existentes na atmosfera. Esses compostos são absorvidos e acumulados por organismos marinhos. Mas os peixes metabolizam os HPAs e apresentam menor acúmulo nos tecidos ao contrario dos moluscos que não podem metabolizá-los e apresentam teores maiores. ⁽⁴⁷⁾

Com respeito aos teores de HPAs encontrados nos óleos, a presença desses compostos é atribuída à etapa de secagem dos grãos, sendo a secagem à lenha a técnica que mais contribui para a formação dos compostos e sua presença no produto final. Normalmente a utilização de carvão ativo é necessária para a remoção dos HPAs. ⁽⁴⁷⁾ Na Tabela 7 se podem mostrar as quantidades de Benzo(a)pireno quantificados em alimentos marinhos e óleos.

Tabela 7- Níveis de Benzo(a)pireno reportados na literatura para alguns óleos

Alimentos	B(a)P (µg/kg)	Alimentos	B(a)P (µg/kg)
Óleo de oliva	nd* - 164,4	Óleo de girassol	nd - 8,0
Óleo de milho	1.51 - 58,9	peixes e frutos do mar	<0,005 - 4,54
Óleo de soja	nd - 42,90	-	-

Fonte: CAMARGO E TOLEDO, 2002 ⁽⁴⁵⁾

*nd- Não detectado

1.3.2 Contaminações de HPAs na cachaça.

A contaminação de HPAs na cachaça se deve a diversos fatores desde a etapa da colheita até a etapa de envelhecimento e/ou armazenamento. Uma fonte importante de contaminação de HPAs na cachaça procede da queima da cana, para facilitar sua colheita. A graxa utilizada para lubrificar as moendas, do

açúcar adicionado para a correção de cor, os revestimentos de recipientes de armazenamento (resina asfáltica) e/ou envelhecimento (tonéis tostados), entre outros, são possíveis fontes de HPAs. ^(16, 33, 49, 50, 51)

Em um estudo por Camargo e Toledo, indicaram que os canaviais situados perto de regiões industriais podem ter maiores teores de HPAs, dado que encontraram teores de HPAs maiores em frutas e vegetais perto de regiões industriais que nas plantações em campo aberto. ⁽⁵²⁾

A queima de palha de cana é uma prática comum em Brasil, já que melhora os rendimentos do corte, protege ao trabalhador de insetos e animais peçonhentos, prepara o terreno para novos plantios, e aumenta o teor de açúcar na cana. O problema é que a queima de cana além de produzir fuligem, contaminando o ambiente, dá origem também aos HPAs pela combustão incompleta na queima de canaviais. ^(33, 53)

A prática da queima de canaviais pode contaminar a cana-de-açúcar através das partículas de palhicho contaminadas com HPAs que ficam suspensas na atmosfera e depois se depositam sobre o produto. Estudos conduzidos no Brasil reforçam a ideia de que este processo é uma importante fonte de HPAs e parece ser a responsável pela presença destes contaminantes no açúcar, cachaça e demais derivados da cana. ^(33, 53)

SERRA et. al., no ano de 1995, não detectou presença de HPAs em cana verde, entretanto encontrou em cana queimada teores médios de HPAs (BaP, BaA, FE, NA) de até 1,55 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. ⁽⁵³⁾

No trabalho de Bettin e Franco no ano 2005, 28 amostras de aguardente de cana foram analisadas e se observou que a soma dos teores médios dos HPAs (NA, AC,F, FE, NA, FL, PI, BaA, CR, BeP, BbF, BkF, DahA, BaP, BghiP e 9,10-dibenzopireno) foram 11,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 52,71 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para produtos oriundos de cana não queimada e cana queimada respectivamente. ⁽⁵⁴⁾

Bosso no ano 2006 analisou a urina dos trabalhadores que coletam a cana de açúcar, e encontrou níveis nove vezes mais altos de 1-hidroxipireno, o qual é

um composto metabolizado pelo corpo depois de assimilação dos HPAs, em comparação com outro grupo de pessoas não expostas à coleta.⁽⁵⁵⁾

No mesmo ano Galinaro analisou 131 amostras de cachaça de cana queimada e não queimada com o fim de distinguir por meio de modelos quimiométricos (CDA LDA QDA), o tipo de cana (queimada e não queimada) que se usou para preparar a cachaça. Foram analisadas 15 HPAs dos 16 monitorados pela US EPA (com exceção do acenaftileno) em rum, uísque e cachaças. Como resultado se obteve teores de HPAs de 23,14 µg/kg e 2,10 µg/kg. para produtos oriundos de cana queimada e cana não queimada respectivamente. Com respeito do benzo(a)pireno encontrou-se o teor médio de 0,050 µg/kg e 0,0184 µg/kg. para produtos oriundos de cana queimada e cana não queimada respectivamente. Tendo em conta os limites de B(a)P de 1 µg/kg da União Europeia, a cachaça com cana queimada e não queimada se encontram dentro dos limites toleráveis.^(21, 33) As cachaças envelhecidas analisadas apresentaram teores médios de HPAs de 13,64 µg/kg. Entretanto é preciso mencionar que 9,21 µg/kg do teor total dos HPAs é devido ao naftaleno e assim 0,0342 µg/kg ao benzo(a)pireno^(21, 33). Os modelos quimiométricos para separar os dois grupos da cachaça oriunda de cana queimada e não queimada tiveram um percentagem de acerto de 92%. Na Tabela 8 se apresentam os teores médios de cada HPA analisadas em amostras de cachaças e na Figura 9 estão reunidos os teores de 15 HPAs analisados em cachaça envelhecida e em cachaça obtida por cana queimada e cana não queimada. Pode se observar na Figura 9 que a cachaça proveniente de cana queimada tem teores mais elevadas de HPAs que a cachaça proveniente de cana não queimada e cachaça envelhecida.

Figura 8- Teores médios de HPAs em cachaça envelhecida e em cachaça produzida com cana queimada e não queimada

Fonte: GALINARO, 2006, p. 81-83.⁽²¹⁾

Tabela 8- Teores médios de HPA em µg/kg de cachaça envelhecida e cachaça obtida por cana queimada e não queimada

HPAs	Cachaça de cana queimada	Cachaça de cana não queimada	Cachaça envelhecida
Naftaleno	0.298	0.254	9.21
Acenafteno	1.15	0.235	0.00
Fluoreno	1.24	0.106	0.866
Fenantreno	7.65	0.662	0.935
Antraceno	1.54	0.141	0.0819
Fluoranteno	2.26	0.247	0.469
Pireno	2.53	0.206	0.719
Benzo(a)antraceno	5.40	0.0437	0.193
Criseno	0.802	0.0917	0.229
Benzo(b)fluoranteno	0.0579	0.0131	0.510
Benzo(k)fluoranteno	0.0218	0.0098	0.0350
Benzo(a)pireno	0.0502	0.0186	0.0342

Dibenzo(a,h)antraceno	0.0273	0.0426	0.0998
Benzo(g,h,i)perileno	0.00874	0.0175	0.258
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0.0000	0.0000	0.0000
Teores totais (µg/kg)	23.00	2.09	13.641

Fonte: GALINARO, 2006, p. 81-83.⁽²¹⁾

TFOUNI et.al. no ano 2007, analisou os teores de 5 HPAs: BaA, BbF, BkF, BaP e DahA em caldo de cana de açúcar colhida sem queima e queimada. Esses caldos apresentaram uma média da somatória dos HPAs estudados de 0,32 µg.kg⁻¹ e 1,32 µg.kg⁻¹, respectivamente, indicando que os níveis encontrados em caldo de cana queimada são até 4 vezes maiores que os encontrados no caldo de cana verde (Tabela 8). A maior concentração de HPAs nos caldos obtidos de cana queimada evidencia que a queima dos canaviais é uma fonte de contaminação do caldo de cana. O açúcar obtido a partir desses caldos apresentaram menores teores de HPAs que os teores do caldo. Porém a contaminação do caldo de cana não significa que o produto final venha a apresentar níveis semelhantes de contaminação, já que o caldo é submetido a diferentes processos, para obtenção do produto do açúcar, que permitiram uma redução e/ou eliminação desses contaminantes (Tabelas 9 e 10).⁽⁵⁶⁾

Tabela 9- Teor de HPAs nos caldos de cana de açúcar sem queima e queimada

HPAs	Caldo de cana de açúcar sem queima (ugkg)	Caldo de cana de açúcar queimada
BaA	0,08	0,32
BbF	0,06	0,27
BkF	0,05	0,17
BaP	0,11	0,38
DahA	0,03	0,17
Soma dos teores	0,32	1,32

FONTE: TFOUNI et.al. 2007, p. 80.⁽⁵⁶⁾

Tabela 10- Teor de HPAs do caldo e do açúcar das usinas A e B

Amostra	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA	∑ HPAs
Caldo misto A	0,26	0,18	0,09	0,026	0,06	0,86
Caldo misto B	0,83	0,68	0,37	0,94	0,43	3,25
Açúcar do caldo A	Nd	nd	Nd	nd	Nd	-
Açúcar do caldo B	0,05	0,08	0,05	0,13	0,05	0,36

FONTE: Adaptado de TFOUNI et.al., 2007, p. 81. ⁽⁵⁶⁾

No ano 2008 se analisaram os poluentes orgânicos tóxicos na cachaça produzida da cidade de Aracaju-SE e também de produtores de Minas Gerais, se analisaram 3 tipos de HPAs: fluoreno, antraceno e benzo(a)pireno, encontrando concentrações de HPAs de 0,14; 0,29 e 0,93 mg.L⁻¹ respectivamente, revelando concentrações relativamente elevadas. ⁽⁵⁷⁾

No ano 2009 analisaram-se 14 amostras de cachaça comerciais, 19 de rum, 18 de uísque e 6 de álcool combustível, onde se analisaram 15 HPAs: NA, AC, F, FE, AN, FL, PI, BaA, CR, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IP. A soma dos teores médios de HPAs decresceu na ordem: cachaça (9,43 µg.L⁻¹), uísque (7,30 µg.L⁻¹), álcool combustível (5,70 µg.L⁻¹) e rum (1,98 µg.L⁻¹). A aplicação do modelo quimiométrico, PSL-DA (Partial Least Square-Discriminant Analysis), utilizando a técnica de LDA (Linear Discriminant Analysis), realizado por Galinaro no ano 2006, permitiu reconhecer que 5 amostras de derivados de cana-de-açúcar, 3 de cachaça e 2 de álcool combustível foram produzidas com cana no queimada e que as amostras de rum se enquadravam na categoria de bebidas produzidas com cana não queimada. ⁽⁵⁸⁾

A lei nº 11.241/2002 do estado de São Paulo proíbe a queima de cana-de-açúcar na pré-colheita. De modo gradativo, a previsão inicial era de que a proibição fosse efetiva no ano 2031. Posteriormente, em um acordo entre o governo do estado do São Paulo e União da indústria de cana-de-açúcar (UNICA), estabeleceu a safra 2014/2015 como prazo final para a eliminação do uso do fogo nas áreas planas, em que as máquinas podem operar. Para as

demais áreas, com inclinação superior a 12 graus, o prazo de referência é a safra 2017/2018.^(59, 60)

1.3.3 Processo de envelhecimento da cachaça e possível contaminação com HPAs

A aguardente de cana, quando é recém destilada, pode apresentar características sensoriais agressivas e um forte sabor alcoólico. Para melhorar as qualidades sensoriais da cachaça e ter maior aceitação por parte do consumidor é necessário envelhecer o destilado, armazenando-o em tonéis de madeira (geralmente carvalho). Como o carvalho não é uma madeira brasileira os tonéis aqui utilizados, são tonéis recuperados, que originalmente armazenaram outras bebidas. Assim nessa recuperação os tonéis são novamente tostados. Diversos estudos confirmam a melhora da qualidade sensorial da cachaça na etapa de envelhecimento.^(61- 66)

O processo de envelhecimento de bebidas destiladas é um sistema complexo que envolve numerosas interações físico-químicas principalmente as extrações de componentes aromáticos presentes na madeira. e reações entre os compostos secundários, na presença do oxigênio que penetra nos tonéis através dos poros da madeira. Muitos dos compostos extraídos pelas bebidas destiladas no barril derivam-se a partir da degradação térmica de macromoléculas estruturais da madeira como a lignina, celulose e hemicelulosa e por um aumento muito lento da degradação de polímeros de madeira restantes.^(61,62,63)

De acordo com Da Silva (2006 p.)⁽⁶¹⁾, Mosedale (1998, p.)⁽⁶²⁾, e Bonotto (2010, p.)⁽⁶⁷⁾, o processo pode ser resumido em:

- Decomposição de macromoléculas que formam a estrutura da madeira de modo que compostos derivados da lignina, celulose e hemicelulose migrem para o destilado.
- Extração direta de compostos voláteis e não voláteis de madeira no destilado.
- Reações envolvendo somente os compostos extraídos da madeira.
- Reações envolvendo somente os componentes do destilado.

- Reações de hidrolises, esterificação, oxidação, polimerização e policondensação entre os compostos extraídos da madeira e o destilado.
- Os íons metálicos e sais inorgânicos atuam como catalisadores para as reações de oxidação e redução.
- Redução da concentração alcoólica.
- .Evaporação dos compostos de baixo peso molecular através dos poros da madeira do barril.
- Mudança de cor, aroma e sabor.

O carvalho é a madeira geralmente escolhida para a fabricação de tonéis para o envelhecimento, devido a sua flexibilidade, facilidade na retirada de aduelas (tábuas recurvadas que concorrem para formar o corpo dos tonéis), resistência, e extratos que melhoram a qualidade sensorial da cachaça.⁽⁶³⁾ De acordo com Cardello (1998, p.) as qualidades organolépticas da cachaça envelhecidas em barris de Carvalho (*Quercus* sp) sofrem , uma redução na sensação do teor alcoólico, na agressividade, no sabor inicial e no residual de álcool, enquanto aumenta o aroma de madeira, a doçura inicial e residual, o aroma de baunilha, a coloração amarela e o gosto inicial e residual de madeira.⁽⁶⁸⁾

Tendo como conhecimento a importância da etapa de envelhecimento para a cachaça e outras bebidas destiladas, é de importância monitorar a possível contaminação que podem sofrer as bebidas com HPAs. O uísque e outras bebidas alcoólicas como a cachaça podem se contaminar com HPAs tanto na etapa de armazenamento e/ou envelhecimento, em barris que podem ter sido carbonizados pelo contato direto da madeira com fogo (tostadura tradicional) ou por meio de um processo sem chama (através da circulação de ar quente).⁽⁴⁸⁾

Machado e Cardoso, no ano 2013, analisaram a cachaça obtida por cana de açúcar não queimada, na região de João Mendes, que foi armazenada por 24 meses em recipientes de vidro e de polietileno de alta densidade (HDPE). Os HPAs analisados foram os 16 monitorados pela USEPA e os resultados foram 49,24 µg/L e 6,89 µg/L, em cachaças armazenadas em HDPE e vidro respectivamente. As cachaças armazenadas em recipientes de HDPE

apresentaram maiores teores de HPAs superando os limites permitidos pelas legislações antes mencionadas. Na Figura 9 se apresentam os teores médios de cada HPA nas diferentes amostras de cachaça armazenadas em recipientes de vidro e HPDE ⁽¹⁶⁾

Figura 9- Teores médios de HPAs em cachaças armazenadas em vidro e polietileno

Fonte: Adaptado de MACHADO et. al., 2013, p.69.⁽¹⁶⁾

No ano 2005, Garcia-Falcón e Simal-Gándara estudaram a ocorrência de 7 HPAs de diversas bebidas alcoólicas como: vinho, rum, grappa, brandy e uísque, que foram envelhecidas em tonéis de madeira tratadas termicamente em diferentes períodos de tempo. Os resultados indicam que os teores de HPAs de bebidas envelhecidas foram maiores em tonéis carbonizados por fogo direto. ⁽⁴⁸⁾

Ate agora não se tem estudos que determinem as porcentagens de contaminação de HPAs produzidos durante o tempo de envelhecimento em tonéis tostados pelo fogo. Mas se tem estudos que confirmam o conteúdo de HPAs em tonéis usados para envelhecer a bebida. ^(69, 70)

Quinze amostras comercialmente disponíveis de lotes de lascas de madeira de carvalho francês e americano, tostados em diferentes intensidades, foram testadas para analisar o conteúdo de HPAs. O procedimento de extração sólido-líquido foi realizado pelo sistema de Soxtec. Colocou-se 2 g de madeira

em um cartucho de celulose com cloreto de metileno. Os resultados (Tabela 11) apresentaram teores mais elevados de HPAs em carvalho frances submetidos à intensidade de tosta forte. Com respeito ao carvalho americano não se observou muita diferença.⁽⁶⁹⁾

Tabela 11- Produção de HPAs dependendo da origem do carvalho e da intensidade de tosta

Origem do carvalho	Intensidade da tosta	Teores de HPAS ng.g ⁻¹
Frances	não tostado	3.14
Frances	forte	14.22
Frances	mediana	6.95
Americano	forte	3.28
Americano	mediana	4.01

Fonte: Adaptado de CHINNICI, F. et al., p. 1590⁽⁶⁹⁾

Em uma pesquisa sobre a tosta de aduelas de carvalho em diferentes intensidades de temperatura para envelhecer o vinho, analisaram-se os teores de 21 HPAs produzidos pela combustão da madeira com o fogo, em intensidades: fraca, mediana e forte. Os HPAs analisadas foram: NA, ACE, AC, F, FE, AN, FL, PI, BghiP, BcFE, BaA, CR, BbF, BjkF, BaP, DBahA, IP, DBaIP, DBaeP, DBaIP e DBahP. Quantificou-se os teores de HPAs produzidos na espessura da madeira (0-3 mm, 3-6 mm, 6-9 mm). Os 21 HPAs estudados diminuíram em relação ao aumento da espessura interna da madeira.⁽⁷⁰⁾

Os estudos anteriores mostram a existência de HPAs nas aduelas do tonel degradadas termicamente. Pode-se encontrar na literatura, que quando a combustão da lignina da madeira ultrapassa os valores de 350 °C se produz substancias cancerígenas como os HPAs, entre os quais, o benzo(a)pireno.⁽⁴⁴⁾ Por essa razão neste trabalho se realizará um estudo sobre a contribuição dos HPAs nas aguardentes envelhecidas em tonéis sem tosta e tostados durante 1, 2 e 3 minutos. Também se realizara um controle sobre os teores de HPAs, segundo o tempo de envelhecimento da aguardente de cana de açúcar em relação ao tempo de tosta do tonel.

2. OBJETIVOS

- O objetivo deste estudo é quantificar 15 HPAs, controladas pela US EPA, no destilado da cana de açúcar, armazenado em tonéis de carvalho sem tosta e tostados por 1, 2 e 3 minutos. Para isto será utilizado a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC acoplado a um detector de fluorescência. O método usado foi encontrado na literatura. ⁽³³⁾
- Determinar as variações nas concentrações dos HPAs na cachaça envelhecida com respeito ao tempo de acondicionamento e o grau de tosta do tonel e correlacionar os dados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Serão analisados 15 dos 16 HPAs monitorados pela Agencia de Proteção Ambiental Americana (USEPA). ⁽⁷¹⁾ Os 15 HPAs analisados foram: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, e indeno(1,2,3 - c,d)pireno.

Para a determinação da variação dos teores de HPAs em aguardentes envelhecidas, se analisaram as amostras de aguardente de cana de açúcar que foram previamente redestiladas e diluídas ate 45° G .L. e posteriormente foram armazenadas em 8 tonéis de carvalho tostados e sem tostar. Este armazenamento foi efetuado a uma temperatura de 25° C. Foram coletadas as amostras de aguardente envelhecidas em garrafas de vidro, em períodos variados, sendo armazenadas a 4°C de temperatura.

Os tonéis de carvalho usados para envelhecer as amostras de aguardente tem uma capacidade de 20L e foram tostados em temperaturas aproximadas entre 500 a 1000 °C (chama amarela). No processo de fabricação dos tonéis, se tostaram 2 tonéis durante 1 minuto, 2 tonéis durante 2 minutos, 2 tonéis durante 3 minutos e 2 tonéis não foram tostados.

3.2 Reagentes

Os padrões utilizados para as análises dos 15 HPAs foram de pureza analítica (SIGMA, ALDRICH, MERCK), a uma concentração de 1000 µg/mL.

Os solventes utilizados foram acetonitrila, metanol, etanol, diclorometano, hexano e tetrahidrofurano (todos de pureza cromatográfica). A água foi obtida pelo sistema Milli-Q.

3.3 Preparação dos padrões

As soluções padrão foram preparadas e foram diluídas sucessivamente em acetonitrila/metanol (1:1 v/v) até se obter concentrações 20, 15, 8, 5 e 2 ppb, sendo logo armazenadas em frascos de vidro e refrigeradas a uma temperatura de 4 °C.

3.4 Instrumentação

O equipamento usado para as análises de HPAS foi um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) SHIMADZU modelo LC-10AD acoplado a um detector de fluorescência SHIMADZU modelo RF-551, com um injetor RHEODYNE Modelo 7725i com loop de 20 µL.

Para evitar o entupimento da coluna utilizou-se um filtro de 0,2 µm de porosidade para filtrar as amostras e uma seringa intercambiável de 5 mL BD MULTIFIT.

3.5 Condições cromatográficas

A coluna cromatográfica utilizada na separação dos HPAs foi a fase reversa C18 Supelcosil LC-PAH (Supelco) de 25 cm x 2,1 mm x 5 µm de tamanho.

Para a determinação dos comprimentos de onda de excitação e emissão para cada HPA, utilizou-se o método avaliado no laboratório de Desenvolvimento de Química da Aguardente (IQSC-USP), na qual se adaptou o método proposto pela USEPA na análise de HPAs em água.^(21, 33)

Tendo em conta os espectros de excitação e emissão e o tempo de retenção, utilizaram-se 5 pares de comprimento com intervalos de tempo programados no detector de fluorescência do HPLC. Na Tabela 12 se mostram a programação de comprimentos de onda.

Tabela 12- Comprimentos de onda utilizados na programação do detector de fluorescência para cada HPAs

Tempo (min)	λ de excitação (nm)	λ de emissão (nm)	HPAs
0,01 – 14,60	280	330	Naftaleno, acenafteno, fluoreno.
14,61 – 16,00	280	365	Fenantreno.
16,01 – 17,60	356	400	Antraceno.
17,61 – 33,45	270	410	Fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno.
33,46 – 45,00	280	500	Indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Fonte: Adaptado de Galinaro ^(21, 33)

A fase móvel utilizada nas análises foi composta de água e acetonitrila. A eluição da fase móvel foi feita no modo gradiente com fluxo de 0,4 mL.min⁻¹. Na Tabela 13 se pode observar o porcentagem de acetonitrila com respeito ao tempo exibindo a gradiente de eluição utilizado nas análises de HPAs.

Tabela 13- Porcentagem de acetonitrila com respeito ao tempo

Tempo (minutos)	% acetonitrila
0,01 – 5,00	50
5,01 – 25,00	100
25,01 – 37,00	100
37,01 - 40,00	50
40,01 – 45,00	50

Fonte: Adaptado de Galinaro ^(21, 33)

3.6 Extrações em fase sólida (SPE)

As amostras de cachaça coletadas foram submetidas a uma etapa de limpeza (*clean up*) e depois os HPAs foram concentradas e extraídas pelo método SPE. ^(33, 72)

Para a pre-concentração das amostras de aguardente re-distiladas, utilizou-se cartuchos supelco SPE C18 (octadesilsilano) com 1000 mg de fase estacionaria, conectados a um sistema de vácuo Supelco. Inicialmente os cartuchos foram condicionados com uma alíquota de 6 mL de diclorometano, 6 mL de acetonitrila e 6 mL de água Milli-Q numa razão de fluxo de 2 mL.min⁻¹. Depois eluiu-se através desses cartuchos uma solução contendo 30 mL da amostra de cachaça coletada, mais 9 mL de acetonitrila com um fluxo de 2 mL.min⁻¹. O cartucho foi seco a vácuo. Depois eluiu-se percolando-se com 2 mL de diclorometano-hexano (1:1 v/v).

A solução coletada foi seca com um suave fluxo de gás de nitrogênio, sendo recomposta com a adição de 500 µL de acetonitrila e sonicada por 20 minutos para sua total dissolução, para a posterior injeção no cromatógrafo.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Análises dos cromatogramas das amostras de cachaça

Os cromatogramas das amostras envelhecidas de cachaça em tonéis de 1 min. de tosta, apresentaram uma marcada diferença com respeito aos tonéis de 2 e 3 min. de tosta e aquele sem tosta. No caso específico de 1 min. foram identificados HPAs de alto peso molecular como o benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno, em concentrações superiores aos dos outros tonéis.

Figura 10- Cromatograma do padrão dos 15 HPAs e da aguardente armazenadas por 4 dias em tonéis tostados por 1 e 3 min. Injeção de 20 µL de amostras concentradas em 500 µL

Cromatograma dos padrões de HPAs analisado na concentração de 20 ug/L: (1)naftaleno, (2)acenafteno, (3)fluoreno, (4)fenantreno, (5)Antraceno, (6)fluoranteno, (7)pireno, (8)benzo(a)antraceno, (9)criseno, (10)benzo(b)fluoranteno, (11)benzo(k)fluoranteno, (12)benzo(a)pireno, (13)dibenzo(a,h)antraceno (14)benzo(g,h,i)perileno, e (15)Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Na Figura 11 se podem observar os cromatogramas do Branco (aguardente redestilada de cana de açúcar com 45° G. L.) e das aguardentes envelhecidas durante 4 dias, em tonéis com 1 e 2 min. de tosta. Nota-se claramente o aumento nos teores de HPAs nas amostras armazenadas, com respeito ao Branco. No caso específico as amostras armazenadas em tonéis com 1 min. de tosta apresentaram maiores concentrações de HPAs em comparação às amostras armazenadas em tonéis sem tosta e com 2 e 3 min. de tosta. Os HPAs como o BaP, DBahA, BghiP e IP, foram encontrados em concentrações superiores ao limite permitido pelas legislações, em amostras armazenadas em tonéis com 1 min. de tosta.

Com o transcurso do tempo de armazenamento, os teores de HPAs das amostras coletadas, foram diminuindo. As amostras que inicialmente se dissolviam em 500 µL de acetonitrila, tiveram que ser dissolvidas em 250 µL para aumentar a concentração e assim permitir quantificar os HPAs.

Na Figura 12, se podem observar os cromatogramas das amostras armazenadas durante 553 dias, em tonéis sem tosta e tostadas por 1 e 3 min. Pode-se observar que nas amostras armazenadas em tonéis sem tosta se detectou apenas 8 HPAs e nas amostras armazenadas em tonéis tostadas durante 1 e 3 min. os teores de HPAs diminuíram em comparação ao quarto dia de envelhecimento.

Figura 11- Cromatograma do Branco e de aguardente armazenadas por 4 dias em tonéis tostados por 1 e 2 min. Injeção de 20 μL de amostras concentradas em 500 μL

(1)naftaleno, (2)acenafteno, (3)fluoreno, (4)fenantreno, (5)Antraceno, (6)fluoranteno, (7)pireno, (8)benzo(a)antraceno, (9)criseno, (10)benzo(b)fluoranteno, (11)benzo(k)fluoranteno, (12)benzo(a)pireno, (13)dibenzo(a,h)antraceno (14)benzo(g,h,i)perileno, e (15)Indeno(1,2,3-c,d)pireno

Figura 12- Cromatograma de aguardente armazenadas por 553 dias em tonéis sem tosta e tostados por 1 e 3 min. Injeção de 20uL de amostras concentradas em 250 uL

(1)naftaleno, (2)acenafteno, (3)fluoreno, (4)fenantreno, (5)Antraceno, (6)fluoranteno, (7)pireno, (8)benzo(a)antraceno, (9)criseno, (10)benzo(b)fluoranteno, (11)benzo(k)fluoranteno, (12)benzo(a)pireno, (13)dibenzo(a,h)antraceno (14)benzo(g,h,i)perileno, e (15)Indeno(1,2,3-c,d)pireno

4.2 Tratamento de dados.

4.2.1 Porcentagem de Recuperação.

Para realizar os testes de recuperação dos HPAs foram utilizados cartuchos SPE-C₁₈. Os testes foram realizados de duas formas: no primeiro teste se preparou 245 mL de uma solução de etanol e água Mili-Q com 45 G.L., fortificadas com 5 mL de uma solução padrão de 10 µg/L contendo os 15 HPAs estudados. Obtendo assim uma concentração de 0,2 µg/L de HPAs na solução alcoólica.

No segundo teste, se quantificou os HPAs das amostras de aguardente de cana e se adicionou 245 mL da mesma em um balão de 250 mL. Fortificou-se a amostra com 5 mL de uma solução padrão de 10 µg/L de HPAs, obtendo assim uma concentração de 0,2 µg/L. Realizou-se este teste com o objetivo de observar a variabilidade do efeito matriz (existência de alguns compostos na aguardente que possam interferir na extração dos HPAs).

Analisaram-se cinco amostras de soluções alcoólicas e cinco amostras de aguardente. Depois de serem concentradas e extraídas as soluções alcoólicas e as amostras, como já foi explicado na seção 4.1, foram injetadas no HPLC para confirmar que as concentrações foram aproximadamente de 20 µg/L, ou seja cerca de 100 vezes as concentrações iniciais (0,2 µg/L), segundo o método avaliado por Galinaro (2006. p.45) ⁽²¹⁾. A porcentagem de recuperação foi obtida pelo valor da relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica (20 µg/L) correspondente após a adição do analito, multiplicada por 100.

Os resultados confirmaram que as amostras foram concentradas aproximadamente 100 vezes a sua concentração inicial.

$$\% \text{ Recuperação: } \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor adicionado}} \times 100\%$$

Tabela 14- Porcentagem média de recuperação nas soluções alcoólicas a 45° e nas amostras de cachaças quantificadas

HPAs	(%) Recuperação media das soluções alcoólicas	(%) Recuperação media de amostras de cachaça
Naftaleno	99	85.0
Acenafteno	102	100.6
Fluoreno	100	83
Fenantreno	114	89
Antraceno	109	90
Fluoranteno	101	93
Pireno	107	97
Benzo(a)antraceno	112	87
Criseno	117	89
Benzo(b)fluoranteno	109	85
Benzo(k)fluoranteno	110	92
Benzo(a)pireno	119	95
Dibenzo(a,h)antraceno	108	96
Benzo(g,h,i)perileno	102	98
Indeno(1,2,3c,d)pireno	105	102

4.2.2 Função da concentração dos padrões de HPAs

A linearidade é uma função da resposta do detector de fluorescência do HPLC que relaciona a área do pico com as concentrações de HPAs. As concentrações dos padrões diluídas utilizadas para determinar a linearidade foram: 2 µg/L, 5 µg/L, 8 µg/L, 15 µg/L e 20 µg/L.

A curva de calibração construída por padronização externa, a partir dos 5 pontos das soluções padrão de HPAs demonstraram excelente linearidade na faixa de 2 a 20 µg L⁻¹, com coeficiente de correlação médio de 0,9987. Isto indica a validade do método, pois obedece a uma correlação linear nos intervalos de

concentração. A curva de calibração obtida pelo método dos mínimos quadrados se expressou pela equação $y = bx + a$, sendo os valores encontrados dispostos na Tabela 15. A linearidade foi estimada pela análise de regressão linear através do método dos mínimos quadrados.

Tabela 15- Funções dos padrões dos HPAs

HPAs	Função	R ²
Naftaleno	$y = 22565x + 55907$	R ² = 0.9996
Acenafteno	$y = 94911x - 5742$	R ² = 0.9989
Fluoreno	$y = 131056x - 44571$	R ² = 0.9988
Fenantreno	$y = 34817x - 17669$	R ² = 0.9987
Antraceno	$y = 21374x - 1953.3$	R ² = 0.9991
Fluoranteno	$y = 17471x - 10286$	R ² = 0.9981
Pireno	$y = 33258x - 9850.1$	R ² = 0.9986
Benzo(a)antraceno	$y = 213846x - 53699$	R ² = 0.998
Criseno	$y = 79893x - 4965.1$	R ² = 0.9997
Benzo(b)fluoranteno	$y = 100209x - 24867$	R ² = 0.9991
Benzo(k)fluoranteno	$y = 468745x - 56520$	R ² = 0.9995
Benzo(a)pireno	$y = 328729x - 72828$	R ² = 0.9993
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 67448x - 12621$	R ² = 0.9972
Benzo(g,h,i)perileno	$y = 31437x - 11345$	R ² = 0.9959
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	$y = 39126x - 13053$	R ² = 0.9995

4.2.3 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (L.D.) representa a menor concentração da substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O limite de quantificação (L.Q.) representa a menor concentração da substância que pode ser medida usando um determinado método experimental. Quando o valor da amostra esta perto do L.Q. a determinação analítica se torna menos exata e precisa. ^(73, 74)

O limite de detecção pode ser calculado de 3 formas distintas: método visual, método sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica. Neste trabalho se determinou os L.D e os L.Q dos HPAs pelo método baseado na curva analítica e pelo método experimental através de dissoluções sucessivas, até que as relações sinal e ruído fossem de 3:1 para o L.D. e de 10:1 para o L.Q. Na Tabela 16 estão reunidos os resultados dos limites de detecção e quantificação para os HPAs estudados.^(21, 73, 74)

Tabela 16- Limite de detecção e quantificação dos padrões de HPAs

HPAs	Limite de detecção L.D. (ug/L)	Limite de Quantificação L.Q. (ug/L)
Naftaleno	2.17E-03	7.45E-03
Acenafteno	5.98E-04	2.07E-03
Fluoreno	3.49E-03	1.13E-02
Fenantreno	5.04E-03	1.66E-02
Antraceno	9.86E-04	3.23E-03
Fluoranteno	5.47E-03	1.94E-02
Pireno	2.53E-03	9.36E-03
benzo(a)antraceno	2.48E-03	8.50E-03
Criseno	3.31E-03	1.11E-02
benzo(b)fluoranteno	2.50E-03	8.09E-03
benzo(k)fluoranteno	1.12E-03	4.06E-03
benzo(a)pireno	2.04E-03	7.50E-03
dibenzo(a,h)antraceno	2.07E-03	6.56E-03
benzo(g,h,i)perileno	3.98E-03	1.29E-02
Indeno(1,2,3c,d)pireno	3.52E-03	1.15E-02

4.2.4 Exatidão e precisão

A exatidão e precisão do método foram determinadas pelo análise de soluções alcoólicas fortificadas e pelas amostras de cachaça também fortificadas,

explicadas na seção (4.2.1.). A exatidão se calculou através da Equação (1) e a precisão a partir dos desvios de padrão relativo dos resultados. ^(21,57)

$$\text{Equação 1. Exatidão:} \left[1 - \left(Vr - \frac{Vd}{Vd} \right) \right] \times 100\%$$

Onde: Vr: Valor real
Vd: Valor médio

Tabela 17- Porcentagens de exatidão e precisão

HPAs	(%) exatidão	(%) precisão
Naftaleno	97,3	89,3
Acenafteno	92,4	89,7
Fluoreno	91,5	90,3
Fenantreno	95,3	96,4
Antraceno	92,1	95,4
Fluoranteno	92,5	97,5
Pireno	94,8	93,5
Benzo(a)antraceno	91,7	98,3
Criseno	92,6	94,7
Benzo(b)fluoranteno	94,2	93,5
Benzo(k)fluoranteno	95,5	96,5
Benzo(a)pireno	93,6	94,3
Dibenzo(a,h)antraceno	97,3	98,3
Benzo(g,h,i)perileno	92,4	92,5
Indeno(1,2,3c,d)pireno	91,2	96,3

4.3 Interação de HPAs com o vidro.

Em uma pesquisa se demonstrou que a cachaça armazenada por 2 anos em um recipiente de vidro, contaminou a aguardente com um teor total de 6,89 ppb de HPAs.⁽¹⁶⁾ Por isso é de interesse conhecer, a eventual contribuição de HPAs pelas garrafas de vidro usadas em nossos experimentos ⁽¹⁶⁾. Todas as

amostras de aguardente foram armazenadas em garrafas de vidro previamente lavadas com Extran ao 5%, enxaguadas com água Milli-Q e secadas na mufla.

Para conhecer o porcentagem de contaminação dos HPAs do vidro nas amostras, se realizou uma coleta de cachaça envelhecida, dos 8 tonéis de carvalho, na qual, o conteúdo de HPAs foi quantificado é imediatamente armazenado às garrafas de vidro a 4 °C. Depois de um mês se realizou uma nova quantificação e os resultados mostraram que os teores de HPAs foram similares à primeira quantificação das amostras. Na Tabela 18 e 19 se mostram os resultados obtidos, onde se pode observar que o vidro não contribuiu significativamente na contaminação dos HPAs.

Cabe lembrar que dos 8 tonéis de carvalho usados para envelhecer, 6 foram tratados térmicamente, onde, 2 tonéis foram tostadas durante 1 min., 2 tonéis durante 2 min. e 2 tonéis durante 3 min. Para facilitar a explicação sobre os dados respectivos de cada tonel, se elaboraram uns códigos, os quais são:

- T_1-I = Tonel I, tostada por 1 min.
- T_1-II = Tonel II, tostada por 1 min.
- T_2-I = Tonel I, tostada por 2 min.
- T_2-II = Tonel II, tostada por 2 min.
- T_3-I = Tonel I, tostada por 3 min.
- T_3-II = Tonel II, tostada por 3 min.
- T_0-I = Tonel I, sem tosta.
- T_0-II = Tonel II, sem tosta.

Os códigos usados para os teores médios dos tonéis sem tosta e tostados são:

- T_1 = Teores médios das amostras de tonéis tostados por 1 min.
- T_2 = Teores médios das amostras de tonéis tostados por 2 min.
- T_3 = Teores médios das amostras de tonéis tostados por 3 min.
- T_0 = Teores médios de tonéis sem tosta.

Tabela 18- Conteúdo de cada HPA ($\mu\text{g/L}$) de amostras de aguardente antes de ser armazenadas em garrafas de vidro

HPAs	T ₁ -I	T ₁ -II	T ₂ -I	T ₂ -II	T ₃ -I	T ₃ -II	T ₀ -I	T ₀ -II
NA	0,328	1,3788	2,169	<L.D.	4,871	<L.D.	3,024	<L.D.
AC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
F	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
FE	5,048	2,9098	7,618	3,783	6,674	6,333	2,426	2,360
AN	0,138	0,1246	0,159	0,110	0,109	0,116	0,158	0,164
FL	1,048	1,1210	1,178	1,047	0,649	0,664	1,787	1,787
PI	0,931	0,9218	1,033	1,068	0,500	0,814	0,980	0,902
BaA	0,076	0,1462	0,086	0,099	0,088	<L.Q.	0,128	0,100
Cr	0,081	0,0866	0,151	0,052	<L.D.	<L.Q.	0,082	0,088
BbF	<L.D.	0,0838	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BkF	0,017	0,0449	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BaP	<L.Q.	0,0942	0,019	<L.Q.	<L.D.	<L.Q.	0,036	0,030
DBahA	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BghiP	<L.Q.	0,1572	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.Q.
IP	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.

<L.D.= Menor ao limite de detecção. <L.Q.=Menor ao limite de quantificação.

Tabela 19- Conteúdo de cada HPA ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de aguardente depois de 1 mês de armazenamento em garrafas de vidro

HPAs	T ₁ -I	T ₁ -II	T ₂ -I	T ₂ -II	T ₃ -I	T ₃ -II	T ₀ -I	T ₀ -II
NA	0,33	1,382	2,157	<L.D.	4,869	<L.D.	3,026	<L.D.
AC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
F	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
FE	5,07	2,912	7,62	3,785	6,681	6,342	2,425	2,358
AN	0,135	0,1252	0,157	0,11	0,111	0,118	0,155	0,166
FL	1,051	1,125	1,175	1,046	0,648	0,669	1,782	1,783
PI	0,935	0,927	1,036	1,067	0,53	0,818	0,983	0,908

BaA	0,078	0,147	0,0856	0,097	0,09	<L.Q.	0,126	0,12
Cr	0,085	0,087	0,152	0,055	<L.D.	<L.Q.	0,087	0,086
BbF	<L.D.	0,0835	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BkF	0,019	0,044	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BaP	<L.Q.	0,096	0,018	<L.Q.	<L.D.	<L.Q.	0,038	0,032
DBahA	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
BghiP	<L.Q.	0,1562	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.Q.
IP	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.

<L.D.= Menor ao limite de detecção.<L.Q.=Menor ao limite de quantificação.

Pode-se observar, que na maioria das amostras, as concentrações de HPAs variaram dentro do limite do error. Dos 11 HPAs que puderam ser quantificados, todos ilustraram que as garrafas de vidro não contaminaram as amostras significativamente. Na Figura 13, a titulo de ilustrar, se apresentam os teores do Fenantreno dos 8 tonéis, onde se pode observar claramente que o vidro não teve uma contribuição importante nas amostras, durante um mês de armazenamento. Da mesma forma aconteceu para os HPAs restantes.

Figura 13- Contribuição de HPAs nas amostras armazenadas em garrafas de vidro durante um mês

4.4. Análise da soma dos teores médios de HPAs em aguardentes armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados por 1, 2 e 3 minutos.

Realizaram-se dois experimentos de envelhecimento de aguardente. Nos dois experimentos foram armazenadas aguardentes de cana de açúcar previamente redestiladas e com o seu grau alcoólico ajustado para 45 G.L., por adição de água destilada.

No 1º experimento se armazenou aguardente de cana re-destilada nos 8 tonéis de carvalho, durante 553 dias. No 2º experimento, se armazenou novamente aguardente de cana, durante 57 dias. Antes da adição desta aguardente, se realizou uma lavagem interna dos tonéis, com água potável (3 vezes), e água destilada (3 vezes), com a finalidade de eliminar resíduos da aguardente antes armazenada. Todos os tonéis de carvalho usados para o armazenamento tem capacidade de 20 L. Sempre foram adicionados 18 litros de aguardente a cada tonel.

Após períodos variados, as amostras foram coletadas e submetidas a processos de extração em cartuchos de SPE (C18) e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um detector de fluorescência para identificação e a quantificação dos HPAs.^(21, 33)

Considerando que os volumes retiradas nunca foram superiores a 30 mL., optou-se por não repor igual volumes da mesma aguardente inicial, armazenada em vidro.

Depois de obter os teores de HPA para cada tonel, foram calculadas os valores médios destas concentrações, para cada HPA. (Apêndice 1 até 8).

4.4.1 Teores médios totais dos 15 HPAs estudados, no 1º experimento de armazenamento de aguardente em tonéis sem tosta e tostados.

Na Tabela 20 estão apresentadas a soma dos teores médios totais dos 15 HPAs analisadas nos diferentes tempos de coleta. Os resultados das análises indicaram que a soma dos teores médios totais dos 15 HPAs estudados foram superiores para amostras estocadas em tonéis tostados por 1 min.

Pode-se observar ainda que as amostras das aguardentes armazenadas em tonéis sem tosta e em tonéis com 1 e 2 min. de tosta, apresentaram um aumento máximo em seus teores até o 4º dia de armazenamento. Em tonéis tostados por 3 min., o teor máximo foi alcançado logo no 2º dia. Após este período, ocorreu uma diminuição paulatina das concentrações dos HPAs com o passar do tempo de armazenamento.

As somas dos teores médios de HPAs nas amostras de cachaça armazenada decresceram, atingindo um máximo na ordem: 1 min. de tosta (27,76 µg/L), sem tosta (20,34 µg/L), 2 min. de tosta (15,45 µg/L) e 3 min. de tosta (14,25 µg/L). Sendo as porcentagens de aumento em relação ao Branco (10,88 µg/L) de: 155%, 87%, 42% e 33% respectivamente.

Depois de 370 dias de armazenamento, a soma dos teores médios de HPAs foram inferiores aos teores determinados para o Branco, tanto para amostras provenientes de tonéis tostados como para tonéis sem tosta. O menor valor da soma dos teores foi 5,08 µg/L de HPAs, ou seja, diminuiu de 46%, com respeito ao Branco. Esse teor corresponde às amostras armazenadas por 370 dias, em tonéis tostados por 3 min.

Tabela 20- Teores médios para os 15 HPAs, nas amostras de cachaça armazenadas durante 553 dias

Tempo (dias)	1°-T₀ (µg/L)	1°-T₁ (µg/L)	1°-T₂ (µg/L)	1°-T₃ (µg/L)
Branco	10,88	10,88	10,88	10,88
0	10,29	10,79	10,71	10,76
1	15,80	16,87	12,83	13,83
2	16,85	21,28	14,63	14,26
4	20,34	27,76	15,45	12,87
12	15,39	24,10	13,74	13,81
26	14,74	20,24	13,03	10,71
57	11,27	14,46	10,31	9,41
78	7,10	12,12	7,93	6,26
273	7,20	11,42	7,00	5,36
370	6,75	10,65	7,72	5,08
553	6,85	10,54	7,51	5,92

1°-T₀= 1° exp. em tonéis sem tosta

1°-T₁= 1° exp. tonéis tostados 1 min.

1°-T₂= 1° exp. tonéis tostados 2 min.

1°-T₃= 1° exp. tonéis tostados 3 min.

Tempo 0= 30 min. do estocagem.

Na Figura 14 apresenta-se, o perfil da soma dos teores médios totais para os HPAs, nas diferentes amostras de aguardente estocadas. Pode-se observar que as amostras envelhecidas em tonéis tostados por 1 min. sempre apresentam os maiores teores de HPAs. A partir do 2° dia de armazenamento, as amostras dos tonéis tostados por 2 min. apresentaram maiores teores de HPAs que as amostras de tonéis tostados por 3 min.

Figura 14- Teores médios totais ($\mu\text{g/L}$) dos 15 HPAs, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados

1º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º-T₁= 1º exp. tonéis tostados 1 min.

1º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º-T₃= 1º exp. tonéis tostados 3 min.

Os resultados acima sugerem que as concentrações de HPAs são inversamente proporcionais ao tempo de tosta. Ao maior tempo de tosta a qual foi submetida o tonel, menores os correspondentes teores de HPAs.

4.4.1.1 Teores médios totais dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos pela USEPA, em tonéis sem tosta e tostados, no 1º experimento.

Dentre os 15 HPAs estudados neste trabalho, a USEPA classificou 7 destes com capacidade carcinogênica: benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno. ⁽³⁸⁾ As amostras de aguardente estocadas em tonéis tostados por 1 min. alcançaram os maiores teores desses HPAs.

Pode-se observar, na Figura 17, que as aguardentes estocadas em tonéis sem tosta e em tonéis tostados por 1 e 2 min., apresentaram um valor máximo em seus teores de HPAs, no 4º dia de estoque. Para tonéis tostados por 3 min.,

isto ocorre no 12º dia. Em todas as amostras se observou uma diminuição paulatina das concentrações de HPAs, com o aumento do tempo de armazenamento.

A soma dos teores médios máximos dos 7 HPAs nas amostras de aguardente estocadas decresceu na ordem: 1 min. de tosta (5,94 µg/L), sem tosta (0,97 µg/L), 2 min. de tosta (0,86 µg/L) e 3 min. de tosta (0,61 µg/L). As porcentagens de aumento em relação ao Branco (0,35 µg/L) foram: 1597%, 177%, 146% e 74% para os tempos de tosta 1, sem tosta, 2, e 3 min. respectivamente.

Após 553 dias de armazenamento, o menor teor para a soma dos 7 HPAs foi 0,14 µg/L, diminuindo em um 40% em relação ao Branco, isto foi observado para tonéis com 3 min. de tosta.

O maior teor médio da soma dos 7 HPAs cancerígenos foi de 5,94 µg/L, para tonéis tostados durante 1 min. Usando o valor da densidade do álcool e o grau alcoólico das amostras (45° G.L), pode-se converter o valor acima, para 6,40 µg/kg, o que supera os limites permitidos de 5 µg/kg, segundo as legislações da Alemanha e da Itália (Tabela 4). As amostras provenientes de tonéis sem tosta e de tonéis tostados por 2 e 3 min., apresentaram teores dentro dos níveis permitidos, por estas legislações.

A partir do 57º dia de estocagem, as amostras armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostadas por 2 e 3 min., apresentaram valores de concentração inferiores ao Branco (0,35 µg/L). Estes resultados estão reunidos na Tabela 21.

Tabela 21- Teores médios para os 7 HPAs ($\mu\text{g/L}$) consideradas carcinogênicos pela USEPA, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas

Tempo (dias)	1°-T ₀ (µg/L)	1°-T ₁ (µg/L)	1°-T ₂ (µg/L)	1°-T ₃ (µg/L)
Branco	0,35	0,35	0,35	0,35
0	0,35	0,40	0,47	0,36
1	0,77	1,54	0,53	0,44
2	0,92	3,19	0,65	0,46
4	0,97	5,94	0,86	0,56
12	0,55	5,06	0,45	0,61
26	0,45	3,90	0,37	0,29
57	0,32	2,22	0,31	0,21
78	0,31	1,50	0,25	0,18
273	0,30	1,27	0,19	0,16
370	0,27	0,99	0,19	0,15
553	0,28	1,02	0,17	0,14
1°-T ₀ = 1° exp. em tonéis sem tosta			1°-T ₁ = 1° exp. tonéis tostadas 1 min.	
1°-T ₂ = 1° exp. tonéis tostados 2 min.			1°-T ₃ = 1° exp. tonéis tostadas 3 min.	
Tempo 0= 30 min. do estocagem				

Na Figura 15, pode-se observar as variações das concentrações dos 7 HPAs cancerígenos, nos primeiros 60 dias. Depois desse dia as concentrações não apresentam variações significativas. Nota-se que a soma dos teores médios foram mais elevados para amostras armazenadas em tonéis com 1 min. de tosta.

Para tonéis que não foram tostadas, os teores foram menores em comparação ao tonéis com 1 min. de tosta e maiores aos tonéis com 2 e 3 min. tosta.

Figura 15- Teores médios totais ($\mu\text{g/L}$) para os 7 HPAs, do 1º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados

1º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

4.4.2 Teores médios totais para os 15 HPAs estudados, no 2º experimento de armazenamento.

No 1º experimento de armazenamento, os teores de HPAs apresentaram as maiores variações durante os primeiros 57 dias. Por esse motivo decidiu-se por um novo experimento para verificar o efeito da estocagem nos teores de HPAs, mas utilizando os tonéis que previamente haviam estado em contato com aguardente.

Isto busca simular os efeitos de uma reutilização de tonéis. Conforme ao experimento anterior, após períodos variados se efetuaram diversas coletas para

posterior análise. Não é demais realçar que os tonéis não foram tostados novamente. A Tabela 22 reúne a soma dos teores médios dos 15 HPAs estudados

Tabela 22- Teores médios totais dos 15 HPAs, nas amostras de cachaça armazenadas, no 2º experimento

Tempo (dias)	2°-T ₀ (µg/L)	2°-T ₁ (µg/L)	2°-T ₂ (µg/L)	2°-T ₃ (µg/L)
Branco	6,94	6,94	6,94	6,94
0	6,39	7,09	7,06	7,09
1	9,02	9,91	7,38	9,26
2	7,35	12,34	8,83	6,14
4	5,15	14,45	9,10	5,84
12	8,54	7,54	10,38	12,89
26	2,97	6,79	4,25	7,85
57	2,63	5,12	3,21	4,39
2°-T ₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta			2°-T ₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.	
2°-T ₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min.			2°-T ₃ = 1º exp. tonéis tostadas 3 min.	
Tempo 0= 30 min. do estocagem				

A soma dos teores médios máximos dos 15 HPAs nas amostras de aguardente armazenada decresceu na ordem: 1 min. de tosta (14,45 µg/L), 3 min. tosta (12,89 µg/L), 2 min. de tosta (10,38 µg/L) e sem tosta (9,02 µg/L). Sendo os porcentagens de aumento em relação ao Branco (6,94 µg/L) foram: 110%, 87%, 51% e 31% respectivamente. O menor teor foi de 2,63 µg/L, correspondendo a uma diminuição de 61%, em relação ao Branco, para as amostras acondicionadas por 57 dias em tonéis sem tosta.

Novamente os maiores teores de HPAs foram observados para tonéis com 1 min. de tosta, seguindo um perfil semelhante ao observado no experimento de 553 dias. Cumpre, entretanto notar que as concentrações de HPAs diminuiram, em relação ao primeiro experimento.

Após 57 dias de acondicionamento as amostras armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostadas por 1 e 2 min. apresentaram valores de concentração inferiores ao Branco. Na Figura 16 pode-se observar a variação da soma dos teores de HPAs nas amostras de cachaças para tonéis tostados e sem tostar. Nota-se um perfil irregular, com um aumento nos teores de HPAs, seguido de uma diminuição paulatina com o passar do tempo.

Figura 16- Teores médios totais ($\mu\text{g/L}$).dos 15 HPAs, do 2º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados

2º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

2º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

4.4.2.1 Teores médios totais dos 7 HPAs considerados carcinogênicos pela USEPA no 2º experimento de armazenamento.

Neste caso o perfil é similar ao o observado no 1º experimento, mas os dias onde acontecem os teores máximos são diferentes. As amostras estocadas em tonéis submetidas por 1 e 2 min. de tosta, apresentaram um aumento máximo em seus teores no 4º e 2º dia de estocagem respectivamente. As amostras

acondicionadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados por 3 min., só apresentaram uma diminuição em seus teores. (Tabela 23).

Tabela 23- Teores médios dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos pela USEPA, nas amostras de cachaça armazenadas, em tonéis sem tosta e tostados, no 2º experimento

Tempo (dias)	2º-T₀ (µg/L)	2º-T₁ (µg/L)	2º-T₂ (µg/L)	2º-T₃ (µg/L)
Branco	0,42	0,42	0,42	0,42
0	0,35	0,41	0,47	0,41
1	0,34	0,45	0,26	0,35
2	0,24	0,5	0,46	0,29
4	0,25	0,57	0,19	0,15
12	0,23	0,4	0,21	0,09
26	0,14	0,47	0,15	0,07
57	0,17	0,35	0,14	0,06

2º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

2º T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Tempo 0= 30 min. do estocagem

Os teores médios máximos dos 7 HPAs nas amostras de cachaça envelhecida decresceu na ordem: 1 min. de tosta (0,57 µg/L), 2 min. tosta (0,46 µg/L), 3 min. de tosta (0,36 µg/L) e sem tosta (0,36 µg/L). As porcentagens de aumento em relação ao Branco (0,42 µg/L) são: 58%, 27%, 0% e 0% respectivamente. Para os tonéis com 1 min. de tosta, no 1º experimento o porcentagem de aumento em relação ao Branco foi de 1597% e neste experimento foi de 58%, Esses resultados sugerem considerável diminuição dos teores de HPAs carcinogênicos em uma segunda utilização (Tabela 23).

Para tonéis tostados por 3 min., após 26 dias, o menor valor de teor médio em HPA foi 0,07 µg/L de HPAs, com uma diminuição em relação ao Branco de 19%.

Novamente a soma dos teores médios de HPAs nas amostras de cachaças envelhecidas em tonéis com 1 min. de tosta apresentaram as maiores concentrações em comparação com os outros tonéis.

Até o 57º dia de armazenamento a soma dos teores dos 7 HPAs, de todas as amostras, foi sempre inferior ao Branco, a exceção das amostras estocadas em tonéis com 1 min. de tosta., que foram superiores ao Branco.

De forma semelhante ao observado na Figura 15 pode-se observar, que na Figura 17 os teores de HPAs em amostras de aguardente armazenada em tonéis tostados por 1 min., apresentaram concentrações superiores em comparação aos tonéis sem tosta e tonéis tostados por 2 e 3 min.

Figura 17- Soma dos teores médios totais ($\mu\text{g/L}$) dos 15 HPAs, do 2º experimento, em amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tonéis tostados

2º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

2º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

As concentrações dos HPAs carcinogênicos em todas as amostras do 2º experimento, foram inferiores as do 1º experimento, e conformes com os limites permitidos (Tabela 4).

Pode-se notar claramente que os teores de HPAs cancerígenos em amostras de cachaças envelhecidas em tonéis sem tosta e tonéis tostadas por 2 e 3 min., atingiram valores inferiores aos do Branco após do 4º dia de estocagem, com exceção das amostras envelhecidas em tonéis tostadas por 1 min.

Na Figura 18, pode-se comparar a soma dos teores médios dos 15 HPAs entre o 1º e 2º experimento, novamente, se observa claramente a diminuição da concentração de HPAs, para amostras de aguardente que foram armazenadas em tonéis re-utilizados. Para exemplificar se escolheu o tonel com 1 min. de tosta, pois estes apresentaram, as maiores concentrações de HPAs.

Figura 18- Soma dos teores médios dos 15 HPAs, nas amostras de aguardente armazenadas por 57 dias, 1º e 2º experimento

1º-T₁ = 1º exp. tonéis tostados 1 min.

2º-T₁ = 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

Na Figura 19, da mesma forma que na Figura 18 se realizou uma comparação entre a soma dos teores médios dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos, e pode-se observar que no 26º e 57º dia de armazenamento de aguardente os teores são muito próximos.

Figura 19- Soma dos teores médios dos 7 HPAs consideradas carcinogênicos, nas amostras de aguardente armazenadas por 57 dias, 1º e 2º experimento

1º-T₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₁ = 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

4.5. Normalização dos resultados a partir dos Brancos respectivos, em termos de porcentagens, da soma dos teores médios dos 15 HPAs.

4.5.1 Normalização dos 15 HPAs, em termos de porcentagens, segundo o tempo de armazenamento.

Conforme anteriormente mencionado pode-se observar, no 1º experimento de 553 dias, que as concentrações começaram a aumentar nos primeiros dias e depois diminuíram até alcançar teores inferiores do Branco. (Tabela 20 e 22). As maiores e as menores porcentagens, em relação ao Branco, foram: 155 % e -3% (1min. tosta), 87% e -38% (sem tosta), 42 % e -36% (2 min. tosta) e 31 % e -53% (3 min. tosta) (Tabela 24).

No 2º experimento (57 dias), os porcentagens para tonéis com 1 e 2 min. de tosta apresentam o mesmo perfil de aumento de concentração do experimento

anterior (553 dias). Os tonéis sem tosta e com 3 min. de tosta, apresentaram um perfil irregular. As maiores e as menores porcentagens, em relação ao Branco, foram: 110 % e -26% (1 min. tosta), 87 % a -36% (3 min. tosta), 51 % a -53% (2 min. tosta) e 31 % e -61% (sem tosta).

Na Tabela 24 se apresentam os teores médios totais em porcentagens dos 15 HPAs, do 1º e 2º experimento.

Tabela 24- Porcentagem de aumento e diminuição dos teores médios totais de HPAs com respeito ao Branco

	1º experimento (553 dias)				2º experimento (57 dias)			
Tempo (dias)	1º-T₀ (%)	1º-T₁ (%)	1º-T₂ (%)	1º-T₃ (%)	2º-T₀ (%)	2º-T₁ (%)	2º-T₂ (%)	2º-T₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	45	55	18	27	31	44	7	34
2	55	96	34	31	7	79	28	-11
4	87	155	42	18	-25	110	32	-15
12	41	122	26	27	24	9	51	87
26	35	86	20	-2	-57	-1	-38	14
57	4	33	-5	-14	-61	-26	-53	-36
78	-35	11	-27	-42	-	-	-	-
273	-34	5	-36	-51	-	-	-	-
370	-38	-2	-29	-53	-	-	-	-
553	-37	-3	-31	-46	-	-	-	-

1º T₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º T₃ = 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

2º T₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta

2º T₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º T₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min.

2º T₃ = 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco do 1º exp (10,88 µg/L) e 2º exp (6,89 µg/L)

4.5.2 Aumento e diminuição dos 7 HPAs, consideradas cancerígenos, em relação ao tempo de armazenamento.

No 1º experimento, as porcentagens demonstram o perfil de aumento e de diminuição conforme descrito no item 4.5.1. Neste caso os porcentagens para tonéis com 1 min. de tosta foram superiores a 1000 % da concentração do Branco, durante os primeiros 2 meses.

Os maiores e menores porcentagens, atingidos em tonéis com tosta e sem tosta, em relação ao Branco foram: 1597 % e 183 % (1min. tosta), 177 % e -23% (sem tosta), 146 % e -46% (2 min. tosta), e 74 % e -57% (3 min. tosta).

No 2º experimento, de 57 dias, as maiores e as menores porcentagens, em relação ao Branco, para tonéis com tosta e sem tosta foram: 58 % e -3% (1min. tosta), 28 % a -61% (2 min. tosta), 0% e -83% (3 min. tosta) e -3% a -53% (sem tosta).

Nos dois experimentos as maiores e as menores porcentagens de HPAs foram observadas para tonéis com 1 min. e 3 min. de tosta respectivamente. Na Tabela 25 se apresentam os porcentagens dos teores médios totais dos 7 HPAs.

Tabela 25- Porcentagem de aumento e diminuição da soma dos teores médios dos 7 HPAs considerados carcinogênicos, com respeito ao Branco

	1º experimento (553 dias)				2º experimento (57 dias)			
Tempo (dias)	1º-T₀ (%)	1º-T₁ (%)	1º-T₂ (%)	1º-T₃ (%)	2º-T₀ (%)	2º-T₁ (%)	2º-T₂ (%)	2º-T₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	14	34	3	-3	-3	0	0
2	120	340	51	26	-6	25	-28	-3
4	163	811	86	31	-33	39	28	-19
12	177	1597	146	60	-31	58	-47	-58
26	57	1346	29	74	-36	11	-42	-75
57	29	1014	6	-17	-53	-3	-61	-83
78	-9	534	-11	-40	-	-	-	-
273	-11	329	-29	-49	-	-	-	-

370	-14	263	-46	-54	-	-	-	-
553	-23	183	-46	-57	-	-	-	-
1º T ₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta					1º T ₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.			
1º T ₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min.					1º T ₃ = 1º exp. tonéis tostadas 3 min.			
2º T ₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta					2º T ₁ = 1º exp. tonéis tostadas 1 min.			
2º T ₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min.					2º T ₃ = 1º exp. tonéis tostadas 3 min.			
* Branco do 1º exp. (0,35 µg/l) e 2º exp. (0,36 µg/L)								

4.6. Porcentagem da contribuição de cada HPA, em relação ao tipo de tonel, no período de armazenamento da aguardente.

Os teores médios de cada HPA, das amostras armazenadas segundo o tipo do tonel (tostado e sem tosta), se encontram no Apêndice 1 até 8.

Na Tabela 20 e 22 se mostraram a soma dos teores médios dos 15 HPAs do 1º e 2º experimento respectivamente. Considerando a soma do teor médio igual a 100%, se realizou um cálculo para determinar as porcentagens, com a qual, cada HPA contribuiu nas amostras. Os resultados se encontram nas Tabelas 26 até a 33.

Segundo os dados reunidos nessas tabelas, pode-se mostrar que o fenantreno (FE), antraceno (AN), fluoranteno (FL), pireno (PI) e naftaleno (NA) foram os 5 HPAs que mais contribuíram em todas as amostras. Com respeito aos 7 HPAs carcinogênicos o benzo(a)antraceno e o criseno foram os mais presentes.

O fluoreno e acenafteno não puderam ser detectados, provavelmente por estarem em concentração menor ao limite de detecção (< L.D): 3.49E-03 e 5.98E-04 µg/L respectivamente (Tabela 16).

Tabela 26- Contribuição de cada HPA, na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas, em tonéis tostadas durante 1 minuto, no 1º experimento (1ª T₁)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)	72 dias (%)	273 dias (%)	370 dias (%)	553 dias (%)
NA	-	8,6	7,1	7,8	10,0	15,5	15,8	19,3	19,3	19,4	19,4
AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FE	51,7	41,4	38,1	38,7	35,5	33,0	31,1	32,6	33,9	35,2	35,6
AN	2,5	2,0	2,3	1,8	2,1	2,3	2,6	2,7	2,1	2,4	2,3
FL	24,0	20,0	17,3	12,6	16,1	15,1	19,4	19,4	18,9	19,9	18,6
PI	17,4	14,3	11,6	9,1	7,7	7,6	10,9	10,7	12,1	11,5	12,2
BaA*	1,1	1,4	2,8	3,2	2,6	2,4	2,4	2,5	2,3	2,4	2,5
CR*	0,9	1,2	1,8	2,6	2,5	1,9	2,1	1,7	1,6	1,3	1,5
BbF*	0,6	1,4	2,9	3,1	3,4	3,3	2,3	1,5	1,4	1,3	1,2
BkF*	0,2	0,7	1,1	1,3	1,3	1,2	1,3	1,1	0,9	0,9	0,9
BaP*	0,1	1,4	1,7	5,0	4,9	4,1	2,1	2,8	2,1	2,3	2,1
DBahA*	0,2	0,7	2,6	2,1	2,1	2,1	2,2	1,6	1,3	1,2	1,3
BghiP	1,2	4,5	8,6	8,6	7,7	7,4	4,9	3,0	2,5	2,2	2,5
IP*	-	2,3	2,2	4,0	4,2	4,3	3,0	1,2	1,5	-	-
Soma dos percentagens	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	10,88	16,87	21,28	27,76	24,10	20,24	14,46	12,12	11,42	10,65	10,78

Tabela 27- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas durante 1 minuto, no 2º experimento (2ªT₁)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)
NA	-	12,2	42,4	24,9	11,3	4,2	2,9
AC	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-
FE	56,4	56,6	31,3	49,3	52,8	59,2	50,7
AN	2,1	3,2	1,7	1,4	1,7	1,5	1,9
FL	17,5	11,9	10,9	10,3	14,4	15,6	21,6
PI	14,7	10,1	8,2	8,5	12,3	12,7	16,2
BaA*	2,6	1,5	1,4	1,2	1,5	2,1	2,0
CR*	1,5	1,7	1,4	1,0	1,1	1,3	1,5
BbF*	-	0,3	0,5	0,6	1,1	1,3	0,9
BkF*	-	0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	0,5
BaP*	1,0	0,7	0,6	0,6	1,2	1,8	1,8
DBahA*	-	-	-	0,3	-	-	-
BghiP	3,2	1,6	1,4	1,8	2,1	-	-
IP*	0,8	-	-	-	-	-	-
<u>Soma dos percentagens</u>	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100
Teores de HPAS (µg/L)	6,944	9,908	12,339	14,45	7,536	6,786	5,124

Tabela 28- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 2 minutos, no 1º experimento (1ºT₂)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)	72 dias (%)	273 dias (%)	370 dias (%)	553 dias (%)
NA	-	-	-	-	9,5	18,1	22,4	14,9	17,1	21,1	20,0
AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FE	51,7	59,8	62,5	63,1	60,8	54,4	47,7	51,4	51,7	47,6	49,1
AN	2,5	2,1	2,8	5,5	3,0	2,6	2,5	2,2	2,0	2,1	2,1
FL	24,0	18,3	15,3	13,1	12,0	13,2	14,0	16,8	15,2	14,7	14,4
PI	17,4	14,6	13,5	8,9	9,4	8,3	10,4	11,7	11,3	12,1	12,2
BaA*	1,1	1,2	1,3	1,2	1,1	0,9	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
CR*	0,9	0,8	0,7	0,8	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6
BbF*	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8	0,9	0,6	0,2	-
BkF*	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	-
BaP*	0,1	0,5	0,5	0,8	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5
DBahA*	0,2	0,5	0,7	1,6	0,2	0,2	-	-	-	-	-
BghiP	1,2	1,0	1,4	3,9	2,0	0,6	-	-	-	-	-
IP*	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos percentagens	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	10,88	12,83	14,63	15,45	13,74	13,03	10,31	7,93	7	7,72	7,67

Tabela 29- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 2 minutos, no 2º experimento (2ºT₂)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)
NA	-	-	8,3	15,9	20,9	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-
FE	56,4	64,2	55,5	61,6	54,9	63,3	63,7
AN	2,1	2,4	2,2	1,7	1,3	1,0	-
FL	17,5	14,2	15,8	10,3	10,7	17,3	13,3
PI	14,7	14,5	12,9	8,6	10,1	14,9	18,4
BaA*	2,6	1,9	1,8	0,9	0,9	1,9	2,3
CR*	1,5	0,8	3,1	0,9	1,0	1,0	2,2
BbF*	-	-	-	-	-	-	-
BkF*	-	-	-	-	-	-	-
BaP*	1,0	0,4	0,4	0,3	0,2	0,6	-
DBahA*	-	-	-	-	-	-	-
BghiP	3,2	1,3	-	-	-	-	-
IP*	0,8	0,3	-	-	-	-	-
<u>Soma dos percentagens</u>	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100
Teores de HPAS (µg/L)	6,944	7,38	8,831	9,098	10,379	4,255	3,207

Tabela 30- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 3 minutos, no 1º experimento (1ºT₃)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)	72 dias (%)	273 dias (%)	370 dias (%)	553 dias (%)
NA	-	-	-	7,7	17,0	15,0	17,9	23,5	29,0	30,4	30,2
AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FE	51,7	61,3	63,5	59,8	56,9	63,9	62,8	52,3	47,6	43,4	39,8
AN	2,5	2,3	2,4	2,3	1,7	2,0	2,3	5,0	4,3	4,2	-
FL	24,0	19,1	16,2	15,0	10,4	11,1	8,8	12,7	13,3	12,7	20,4
PI	17,4	12,7	12,0	10,8	9,7	5,2	6,0	3,6	2,6	6,3	7,3
BaA*	1,1	1,0	1,1	2,3	2,4	1,5	1,0	1,1	1,6	1,5	1,3
CR*	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,3	0,3	0,3	-	-	-
BbF*	0,6	0,5	0,7	0,8	0,7	0,6	0,6	1,2	1,2	1,3	1,0
BkF*	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	-
BaP*	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	-	-
DBahA*	0,2	0,2	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
BghiP	1,2	1,5	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
IP*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos percentagens	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	10,88	13,83	14,26	12,87	13,81	10,71	9,41	6,26	5,36	5,08	5,92

Tabela 31- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis tostadas por 3 minutos, no 2º experimento (2ºT₃)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)
NA	-	-	-	-	37,8	32,0	-
AC	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-
FE	56,4	59,7	63,5	68,4	50,5	54,2	63,8
AN	2,1	2,3	1,9	1,5	0,9	1,0	-
FL	17,5	18,0	15,0	12,5	5,1	5,6	13,5
PI	14,7	14,6	13,1	12,2	5,1	6,4	21,5
BaA*	2,6	1,7	2,2	1,1	0,7	0,9	1,3
CR*	1,5	1,2	1,8	0,7	-	-	-
BbF*	-	-	-	-	-	-	-
BkF*	-	-	-	-	-	-	-
BaP*	1,0	0,4	-	-	-	-	-
DBahA*	-	-	-	-	-	-	-
BghiP	3,2	1,7	1,7	2,7	-	-	-
IP*	0,8	0,5	0,7	0,8	-	-	-
<u>Soma dos percentagens</u>	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	6,944	9,264	6,139	5,835	12,888	7,846	4,397

Tabela 32- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis sem tosta, no 1º experimento (1ºT₀)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)	72 dias (%)	273 dias (%)	370 dias (%)	553 dias (%)
NA	-	-	-	16,4	-	-	-	-	-	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FE	51,7	61,9	60,0	53,5	56,9	63,0	64,8	62,4	55,5	55,6	58,7
AN	2,5	2,2	2,2	1,8	2,4	2,7	2,9	2,8	2,4	2,6	
FL	24,0	16,1	13,9	14,2	26,7	23,1	17,9	18,2	22,0	21,6	22,3
PI	17,4	11,2	11,8	9,2	10,4	8,2	11,6	12,2	16,0	16,3	15,3
BaA*	1,1	1,3	1,2	1,0	1,3	1,2	1,0	1,7	1,6	1,5	1,5
CR*	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,6	0,6	0,9	0,8	0,7	0,7
BbF*	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,4	0,5	0,7	0,6	0,3
BkF*	0,2	0,2	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7
BaP*	0,1	0,4	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5
DBahA*	0,2	1,6	2,2	1,4	-	-	-	-	-	-	-
BghiP	1,2	3,8	6,7	-	-	-	-	-	-	-	-
IP*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos percentagens	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	10,88	15,799	16,848	20,334	15,394	14,741	11,269	7,099	7,204	6,745	6,681

Tabela 33- Contribuição de cada HPA na soma dos teores médios totais em amostras armazenadas em tonéis sem tosta, no 2º experimento (2º-T₀)

HPAs	B (%)	1 dia (%)	2 dias (%)	4 dias (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	57 dias (%)
NA	-	-	-	-	35,4	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-
FE	56,4	48,1	54,2	47,0	28,0	62,3	59,8
AN	2,1	2,0	2,0	3,0	1,9	4,1	1,8
FL	17,5	29,0	23,5	24,2	20,9	16,7	20,5
PI	14,7	14,9	15,2	19,0	11,0	12,3	11,3
BaA*	2,6	1,5	1,5	2,0	1,3	2,6	3,2
CR*	1,5	1,4	1,4	2,3	1,0	1,3	3,4
BbF*	-	-	-	-	-	-	-
BkF*	-	-	-	-	-	-	-
BaP*	1,0	0,8	0,4	0,7	0,4	0,7	-
DBahA*	-	-	-	-	-	-	-
BghiP	3,2	2,3	1,8	1,9	-	-	-
IP*	0,8	-	-	-	-	-	-
Soma dos percentagens	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Teores de HPAS (µg/L)	6,944	9,017	7,347	5,149	8,538	2,966	2,627

4.6.1 Porcentagem da contribuição de cada HPA, em relação ao tipo de tonel.

Para resumir os dados mostrados das Tabelas 26 a 33, e facilitar a interpretação. Calcularam-se às medias das porcentagens de cada HPA, para cada uma das tabelas mencionadas. Esses resultados apresentam-se na Tabela 34.

Tabela 34- Porcentagens de contribuição de cada HPA

HPAs	1°-T₀ (%)	1°-T₁ (%)	1°-T₂ (%)	1°-T₃ (%)	2°-T₀ (%)	2°-T₁ (%)	2°-T₂ (%)	2°-T₃ (%)
NA	1,5	12,9	11,2	15,5	5,1	14,0	6,4	10,0
AC	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-
FE	58,7	37,0	54,5	54,8	50,8	50,9	59,9	59,5
AN	2,2	2,3	2,7	2,6	2,4	1,9	1,5	1,4
FL	20,1	18,3	15,6	14,9	21,8	14,6	14,1	12,5
PI	12,7	11,4	11,8	8,5	14,1	11,8	13,5	12,5
BaA*	1,3	2,3	1,1	1,4	2,1	1,8	1,8	1,5
CR*	0,8	1,7	0,6	0,5	1,8	1,3	1,5	0,7
BbF*	0,5	2,0	0,6	0,8	-	0,7	-	-
BkF*	0,5	1,0	0,2	0,1	-	0,3	-	-
BaP*	0,4	2,6	0,5	0,2	0,6	1,1	0,4	0,2
DBahA*	0,5	1,6	0,3	0,1	-	-	-	-
BghiP	1,1	4,8	0,9	0,5	1,3	1,4	0,6	1,3
IP*	-	2,1	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,4
Soma de HPAs*	4,0%	13,3%	3,4%	3,1%	4,6%	5,3%	3,9%	2,8%

1°-T₀= 1° exp. em tonéis sem tosta

1°-T₁= 1° exp. tonéis tostadas 1 min.

1°-T₂= 1° exp. tonéis tostados 2 min.

1°-T₃= 1° exp. tonéis tostadas 3 min.

2°-T₀= 2° exp. em tonéis sem tosta

2°-T₁= 2° exp. tonéis tostadas 1 min.

2°-T₂= 2° exp. tonéis tostados 2 min.

2°-T₃= 2° exp. tonéis tostadas 3 min.

4.6.1.1 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis com 1 min. de tosta.

Para tonéis com 1 min. de tosta, no 1º e 2º experimento, os HPAs com maior participação na soma dos teores médios são: fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno. As porcentagens se encontram na Tabela 34. O fenantreno foi o HPA mais abundante em todas as amostras coletadas, Os análises demonstram que o fenantreno tem uma porcentagem de mais de 50%, só para os tonéis com 1 min de tosta apresentou 37%.

Entre os HPAs considerados cancerígenos, o benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno foram os que tiveram maior contribuição no 1º experimento com umas porcentagens médias de 2,6% e 2,3% respectivamente. No 2º experimento foram: benzo(a)antraceno (1,8%) e criseno (1,3%). O benzo(a)pireno só contribuiu com 1,1%, diminuindo em 1,5% em relação ao 1º experimento.

Os tonéis com 1 min. de tosta, nas duas experiências, apresentaram maiores porcentagens de HPAs considerados carcinogênicos, em comparação aos outros tonéis tostados e sem tosta. No 1º experimento, a soma das porcentagens dos HPAs carcinogênicos foi de 13,3%, superando os outros tonéis. No 2º experimento a soma da porcentagem foi de 5,3%, diminuindo consideravelmente para tonéis que foram re-utilizados.

4.6.1.2 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis com 2 min. de tosta.

Para tonéis com 2 min. de tosta, a porcentagem média, dos HPAs que mais contribuíram no 1º e 2º experimento foram: fen antreno, fluoranteno, pireno e naftaleno. Entre os HPAs considerados cancerígenos, os que mais contribuíram nos dois experimentos foram: benzo(a)antraceno e criseno. O benzo(a)pireno contribuiu com 0,5 % e 0,4 % para o 1º e 2º experimento respectivamente.

Nos dois experimentos, os tonéis com 2 min. de tosta, mostraram pouca variação em suas porcentagens. Mas novamente os teores no 2º experimento são inferiores. (Apêndice 2 e 6).

4.6.1.3 Porcentagem da contribuição de cada HPA, para tonéis com 3 min de tosta.

Para tonéis com 3 min. de tosta, os HPAs com maiores contribuições, no 1º e 2º experimento, foram similares aos tonéis com 1 min. e 2 min. de tosta. Os HPAs mais presentes foram: fenantreno, naftaleno, fluoranteno e pireno.

Entre os HPAs cancerígenos, presentes em maiores porcentagens para o 1º experimento foi: benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno. Para o 2º experimento foi: benzo(a)antraceno e criseno.

Pode-se observar que quanto mais tempo de tosta tem o tonel, menor é soma da porcentagem de contribuição de HPAs cancerígenos (Tabela 34).

4.6.1.4 Porcentagem da contribuição dos HPAs, para tonéis sem tosta

Para tonéis que não foram tostados, os HPAs que mais contribuíram, no 1º e 2º experimento foram: fenantreno, fluoranteno, pireno e antraceno. Entre os HPAs carcinogênicos mais presentes foram: benzo(a)antraceno e criseno.

Os tonéis sem tosta apresentaram maiores porcentagens na soma de HPAs carcinogênicos, em comparação aos tonéis com 2 e 3 min. de tosta. Entretanto essas porcentagens foram menores em comparação ao observado para os tonéis com 1 min de tosta.

4.7 Análises do teor médio de HPAs considerados tóxicos pela USEPA, nas amostras de aguardentes armazenadas em tonéis sem tosta e tostadas.

Os teores de cada um dos 15 HPAs, do 1º e 2º experimento se encontram nos Apêndices 9 a 24, e os teores médios de cada um dos 15 HPAs se encontram no Apêndice 1 até 8.

Dos 15 HPAs estudados, a USEPA considera 7 como carcinogênicos e os outros são considerados tóxicos (Tabela 3). Os análises dos teores de cada HPA, foram realizados com os teores médios.

4.7.1 Fenantreno

O fenantreno foi o HPA encontrado em maiores concentrações, e contribuiu com mais de 50%, na soma dos teores totais.

No 1º experimento, o Fenantreno alcançou os teores máximos entre o 2º e 4º dia, o que foi diminuindo com o passar do tempo. Os teores máximos e os teores mínimos durante esse período de armazenamento decresceram na ordem: sem tosta (10,89- 4,01 µg/L), 1 min. tosta (10,74- 3,75 µg/L), 2 min de tosta (9,742- 3,62 µg/L) e 3 min de tosta (9,056- 2,21 µg/L). Sendo o Branco 5,63 µg/L.

No 2º experimento de armazenamento, (para tonéis que foram reutilizados) o conteúdo do Branco do fenantreno foi de 3,92 µg/L. Os teores máximos e os teores mínimos decresceram na ordem: 1 min. tosta (7,13- 2,59 µg/L), 3 min de tosta (6,50- 2,806 µg/L), 2 min de tosta (5,70- 2,04 µg/L) e sem tosta (4,34- 1,57 µg/L). A diferença do 1º experimento, este apresentou menores teores e mostrou uma tendência irregular. Mas ainda assim as amostras armazenadas em tonéis com 1 min de tosta, apresentaram as maiores concentrações, neste experimento.

Os dias onde se observou os máximos e mínimos teores se podem verificar na Figura 20 e 21.

Figura 20- Teores médios de fenantreno, das amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados (1º experimento)

1º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 21- Teores médios de fenantreno, das amostras de aguardente armazenadas em tonéis sem tosta e tostados (2º experimento)

2º-T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º-T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º-T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 35 se normalizaram os dados obtidos dos teores do fenantreno em relação aos Brancos respectivos para cada experimento.

Tabela 35- Porcentagem de aumento e diminuição do fenantreno, com respeito ao Branco de cada experimento

FENANTRENO								
Tempo (dias)	1°-T ₀ (%)	1°-T ₁ (%)	1°-T ₂ (%)	1°-T ₃ (%)	2°-T ₀ (%)	2°-T ₁ (%)	2°-T ₂ (%)	2°-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	74	24	36	51	11	43	21	41
2	80	44	62	61	2	-1	25	0
4	93	91	73	37	-38	82	43	2
12	56	52	48	39	-39	2	46	66
26	65	19	26	22	-53	3	-31	9
57	30	-20	-13	5	-60	-34	-48	-29
78	-21	-30	-28	-42	-	-	-	-
273	-29	-31	-36	-55	-	-	-	-
370	-33	-33	-35	-61	-	-	-	-
553	-29	-32	-33	-58	-	-	-	-

1°-T₀= 1° exp. em tonéis sem tosta

2°-T₀= 2° exp. em tonéis sem tosta

1°-T₁= 1° exp. tonéis tostados 1 min.

2°-T₁= 2° exp. tonéis tostadas 1 min.

1°-T₂= 1° exp. tonéis tostados 2 min

2°-T₂= 2° exp. tonéis tostadas 2 min.

1°-T₃= 1° exp. tonéis tostados 3 min.

2°-T₃= 2° exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco: 1° exp (5,63 µg/l) e 2°exp (3,92 µg/L)

Pode-se observar na Tabela 35, no 1º experimento que a maior tempo de tosta do tonel, a porcentagem máxima alcançada é cada vez menor. Depois de 553 dias de armazenamento da aguardente, as concentrações diminuíram, mais rapidamente para tonéis com maior tempo de tosta.

No caso de tonéis sem tosta, as porcentagens indicaram um perfil de aumento e diminuição semelhante ao tonel com 1 min. de tosta.

4.7.2 Fluoranteno

Segundo as porcentagens de contribuição o fluoranteno contribuiu em 12,3% a 22%, sendo o 2º HPA mais abundante.

No 1º experimento, para as amostras envelhecidas em tonéis tostadas por 2 e 3 minutos, as concentrações não aumentaram, só decresceram com o passar do tempo. Os teores máximos alcançados e os teores mínimos decresceram na ordem: sem tosta (4,112–1,294 µg/L), 1 min. tosta (3,874– 2,003 µg/L), 2 min de tosta (2,756–1,065 µg/L) e 3 min tosta (2,712 –0,647 µg/L). O valor para o Branco foi de 2,615 µg/L. As amostras envelhecidas em tonéis sem tosta e tostadas por 1 min. apresentaram um incremento em suas concentrações, seguidas de uma diminuição paulatina em seus teores de HPAs.

No 2º experimento, os teores máximos e os teores mínimos, decresceram na ordem: sem tosta (2,617– 0,496 µg/L), 3 min. tosta (1,667–0,427 µg/L), 1 min de tosta (1,483– 1,057 µg/L) e 2 min de tosta (1,393– 0,427 µg/L). O Branco foi 1,218 µg/L. O perfil de aumento e de diminuição em suas concentrações não foi muito marcante. E nas amostras armazenadas em tonéis sem tosta, o perfil foi irregular.

O perfil do fluoranteno e os máximos e mínimos teores se podem verificar na Figura 22 e 23.

Figura 22- Teores médios de fluoranteno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 23- Teores médios de fluoranteno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 36 pode-se apreciar que o perfil de aumento de concentração no 1º experimento, aumenta como máximo entre o 48 e 57% do valor do Branco, para tonéis sem tosta e tostadas por 1 min. No caso de tonéis tostadas durante 2 e 3 min. a concentração do fluoranteno só decresce.

Tabela 36- Porcentagem de aumento e diminuição do fluoranteno, com respeito ao Branco de cada experimento

Tempo (dias)	FLUORANTENO							
	1°-T ₀ (%)	1°-T ₁ (%)	1°-T ₂ (%)	1°-T ₃ (%)	2°-T ₀ (%)	2°-T ₁ (%)	2°-T ₂ (%)	2°-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	-3	29	-10	1	115	-3	-14	37
2	-11	41	-14	-12	42	10	14	-24
4	11	33	-23	-26	2	22	-23	-40
12	57	48	-37	-45	47	-11	-9	-46
26	30	17	-34	-54	-59	-13	-40	-64
57	-23	7	-45	-68	-56	-9	-65	-51
78	-51	-10	-49	-70	-	-	-	-
273	-39	-17	-59	-73	-	-	-	-
370	-44	-19	-56	-75	-	-	-	-
553	-42	-23	-58	-54	-	-	-	-

1° T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta   2° T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta
1° T₁= 1º exp. tonéis tostados 1 min.   2° T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.
1° T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min   2° T₂= 2º exp. tonéis tostadas 2 min.
1° T₃= 1º exp. tonéis tostados 3 min.   2° T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.
* Branco: 1º exp (2,615 µg/l) e 2º exp (1,218 µg/L)

No 2º experimento as concentrações foram irregulares, com respeito a seu aumento e diminuição. O teor de fluoranteno apresentou um aumento de 115%, com respeito ao Branco, para tonéis sem tosta. No caso de tonéis tostados o aumento se encontrou entre o 10 – 37 %.

Nos dois experimentos, observa-se que quanto maior o tempo de tosta do tonel, menor a porcentagem de fluoranteno. Como no caso de fenantreno.

4.7.3 Pireno

O pireno é o 3º HPA com maior contribuição (8,5- 14,5 %), na soma dos teores totais, segundo a Tabela 34.

No 1º experimento os teores médios máximos e mínimos, decresceram na ordem: 1 min de tosta (2,539– 1,320 µg/L), sem tosta (1,982– 1,043 µg/L), 2 min.de tosta (1,979 – 0,788 µg/L) e 3 min de tosta (1,951 – 0,140 µg/L). Sendo o Branco 1,891 µg/L. Conforme anteriormente o tonel com 1 min. de tosta apresentou um maior aumento em comparação aos outros tonéis.

No 2º experimento, os teores médios máximos e os mínimos, decresceram na ordem: 3 min. tosta (1,355– 0,504 µg/L), sem tosta (1,340– 0,298 µg/L), 1 min de tosta (1,222– 0,830 µg/L), 2 min. de tosta (1,142– 0,591µg/L). Sendo o Branco 1,021 µg/L. Neste experimento os teores de HPAs foram inferiores, em comparação ao 1º experimento.

Na Figura 24 e 25 pode-se observar os teores e os perfis do pireno do 1º e 2º experimento, respetivamente.

Figura 24- Teores médios de pireno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 25- Teores médios de pireno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 37 pode-se observar que as porcentagens de aumento do pireno, foram menores com relação aos outros HPAs.

No 1º experimento, para tonéis com 1 min de tosta, a porcentagem máxima foi de 34%. Para tonéis sem tosta e com 2 min. de tosta foi de 5%. Nos dois experimentos, para tonéis com 3 min de tosta, a porcentagem só decresceu, indicando que as concentrações só diminuiram com o passar do tempo de armazenamento. Mesmo tendo em conta que as porcentagens do pireno só decresceram, ainda assim, este é considerado o 3º HPA que mais contribuiu na soma dos teores médios totais de HPAs.

Tabela 37- Porcentagem de aumento e diminuição do pireno, com respeito ao Branco de cada experimento

PIRENO								
Tempo (Dias)	1°-T ₀ (%)	1°-T ₁ (%)	1°-T ₂ (%)	1°-T ₃ (%)	2°-T ₀ (%)	2°-T ₁ (%)	2°-T ₂ (%)	2°-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	-6	28	-1	-7	31	-2	5	-15
2	5	30	5	-10	9	-1	12	-27
4	-1	34	-27	-27	-4	20	-24	-64
12	-15	-2	-32	-30	-8	-9	3	-52
26	-36	-19	-43	-70	-64	-16	-38	-60
57	-31	-17	-43	-70	-70	-19	-42	-8
78	-54	-31	-51	-88	-	-	-	-
273	-39	-27	-58	-93	-	-	-	-
370	-42	-35	-51	-83	-	-	-	-
553	-45	-30	-51	-77	-	-	-	-

1° T ₀ = 1° exp. em tonéis sem tosta	2° T ₀ = 2° exp. em tonéis sem tosta
1° T ₁ = 1° exp. tonéis tostados 1 min.	2° T ₁ = 2° exp. tonéis tostadas 1 min.
1° T ₂ = 1° exp. tonéis tostados 2 min	2° T ₂ = 2° exp. tonéis tostadas 2 min.
1° T ₃ = 1° exp. tonéis tostados 3 min.	2° T ₃ = 2° exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco: 1° exp. (1,891 µg/l) e 2°exp. (1,021 µg/L)

Pode-se observar que quanto maior o tempo de tosta do tonel, o pireno apresenta menores porcentagens, da mesma forma que os outros HPAs.

4.7.4 Antraceno

O antraceno foi o quinto HPA com maior contribuição, encontrando-se suas porcentagens entre 1,6 % a 2,7 % da soma dos teores totais de HPAs.

No 1º experimento, os teores médios máximos e os teores mínimos, decresceram na ordem: 2 min de tosta (0,856– 0,161 µg/L), 1 min. tosta (0,506– 0,247 µg/L), sem tosta (0,391– 0,184µg/L) e 3 min de tosta (0,348– 0,217 µg/L). Sendo o Branco 0,271 µg/L. O antraceno apresentou menores teores que os outros HPAs mencionados, mas as porcentagens de aumento foram superiores.

No 2º experimento, os teores médios máximos e mínimos, decresceram na ordem: 1 min. tosta (0,313– 0,096 µg/L), 3 min de tosta (0,210 µg/L– < L.D), 2 min de tosta (0,1981 µg/L – < L.D), sem tosta (0,1758– 0,047 µg/L). Sendo o Branco (0,149 µg/L). Neste experimento o perfil foi parecido ao 1º experimento.

Na Figura 26 e 27 pode-se observar os teores e os perfis do antraceno, nos dois experimentos.

Figura 26- Teores médios de antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)

1º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 27- Teores médios de antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)

2º-T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º-T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º-T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Segundo a Tabela 38, a porcentagem de aumento foi superior em comparação ao fluoranteno e pireno. Embora os teores tenham sido inferiores.

No 1º experimento o tonel com 2 min de tosta teve uma porcentagem de 216 % seguida por 1 min de tosta (87 %), sem tosta (44 %) e 3 min de tosta (28%). Novamente quanto maior o tempo de tosta, menor porcentagem de antraceno apresentou.

No 2º experimento, o tonel com 1 min. de tosta apresentou as maiores porcentagens, em comparação aos demais tonéis.

Tabela 38- Porcentagem de aumento e diminuição do antraceno, com respeito ao Branco de cada experimento

Tempo (Dias)	ANTRACENO							
	1º- T ₀ (%)	1º-T ₁ (%)	1º-T ₂ (%)	1º-T ₃ (%)	2º-T ₀ (%)	2º-T ₁ (%)	2º-T ₂ (%)	2º-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	26	26	0.4	20	18	110	17	41
2	35	82	51	28	-1	44	33	-20
4	34	87	216	11	2	32	1	-40
12	35	87	52	-13	8	-12	-10	-25
26	44	69	25	-23	-18	-32	-72	-50
57	20	37	-4	-21	-68	-36	-	-
78	-27	21	-36	15	-	-	-	-
273	-36	-11	-49	-14	-	-	-	-
370	-36	-6	-41	-22	-	-	-	-
553	-	-9	-41	-	-	-	-	-

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostados 1 min.

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min

2º T₂= 2º exp. tonéis tostadas 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostados 3 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco: 1º exp (0,271µg/l) e 2ºexp (0,149 µg/L)

4.8 Análise dos teores médios dos HPAs considerados cancerígenos pela USEPA, nas amostras de aguardente.

4.8.1 Benzo(a)antraceno

O benzo(a)antraceno é considerado carcinogênico pela USEPA, e foi o HPA com maior contribuição na soma dos teores dos HPAs carcinogênicos (Tabela 34).

No 1º experimento, as amostras envelhecidas em tonéis com 1 minuto de tosta, tiveram teores quase 3 vezes mais que em outras amostras. Mas ainda assim, os teores estão dentro do limite permitido (2 ug.Kg^{-1}) pela legislação italiana (Italian ministry of health) mencionadas na Tabela 4.

Os teores médios máximos e mínimos decresceram na ordem: 1 min de tosta ($0,899 - 0,266 \text{ } \mu\text{g/L}$), 3 min. de tosta ($0,337 - 0,075 \mu\text{g/L}$) sem tosta ($0,210 - 0,101 \text{ } \mu\text{g/L}$), e 2 min de tosta ($0,196 - 0,067 \mu\text{g/L}$). Sendo o valor do Branco $0,115 \text{ } \mu\text{g/L}$.

No 2º experimento, Os teores médios máximos e mínimos, decresceram na ordem: sem tosta ($0,210 - 0,084 \text{ } \mu\text{g/L}$), 2 min de tosta ($0,187 - 0,075 \text{ } \mu\text{g/L}$), 1 min de tosta ($0,184 - 0,082 \text{ } \mu\text{g/L}$) e 3 min. de tosta ($0,184 - 0,056 \text{ } \mu\text{g/L}$). Sendo o valor do Branco $0,184 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Na Figura 28 e 29, podem-se observar os teores e os perfis dos dois experimentos.

Figura 28- Teores médios de benzo(a)antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 29- Teores médios de benzo(a)antraceno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 39, pode-se observar que o BaA tem maiores porcentagens de aumento, que os HPAs considerados tóxicos. No 1º experimento, para tonéis com 1 min. de tosta as porcentagens alcançaram 682 % (isto é quase 7 vezes o valor do Branco), seguido de tonéis tostados por 3 min. (193 %), tonéis sem tosta (83 %), e tonéis tostados por 2 min (70 %).

No 2º experimento as porcentagens apresentaram diminuição nos teores do BaA para tonéis sem tosta e tonéis tostadas por 1 e 2 min. No caso de tonéis por 3 min. de tosta o porcentagem de aumento máximo, foi de 6 %.

Tabela 39- Porcentagem de aumento e diminuição do benzo(a)antraceno, com respeito ao Branco de cada experimento

Tempo (Dias)	BaA							
	1º-T ₀ (%)	1º-T ₁ (%)	1º-T ₂ (%)	1º-T ₃ (%)	2º-T ₀ (%)	2º-T ₁ (%)	2º-T ₂ (%)	2º-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	78	109	35	25	-26	-17	-23	5
2	70	411	70	34	-39	-8	-14	6
4	83	682	64	157	-44	-4	-57	-63
12	77	450	28	193	-38	-40	-50	-52
26	48	316	-3	36	-58	-24	-55	-60
57	-3	201	-2	-16	-54	-43	-59	-69
78	7	163	-30	-41	-	-	-	-
273	2	130	-42	-25	-	-	-	-
370	-10	121	-23	-35	-	-	-	-
553	-12	131	-26	-34	-	-	-	-

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostados 1 min.

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min

2º T₂= 2º exp. tonéis tostadas 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostados 3 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco: 1º exp (0,115 µg/L) e 2ºexp (0,184 µg/L)

4.8.2 Criseno

O criseno é o 2º HPA com maiores contribuições na soma dos teores. Segundo a Tabela 34.

No 1º experimento, os teores médios máximos e os teores mínimos, decresceram na ordem: 1 min. tosta (0,722– 0,157µg/L), sem tosta (0,162 – 0,045µg/L), 3 min. de tosta (0,133–< L.D.) e 2 min. de tosta (0,121– 0,044 µg/L), Sendo o Branco 0,103 µg/L.

As amostras armazenadas em tonéis com um minuto de tosta apresentaram maiores concentrações e o perfil desta variação foi muito evidente. As amostras armazenadas em tonéis tostadas por 3 min., depois do 78º dia de armazenamento não puderam ser quantificadas, devido ao seu baixo teor deste HPA.

No 2º segundo experimento, os teores médios máximos e mínimos, decresceram na ordem: 2 min. tosta (0,271– 0,043 µg/L), 1 min de tosta (0,168– 0,079 µg/L), sem tosta (0,129– 0,039 µg/L) e 3 min de tosta (0,111 µg/L – < L.D.). O valor do Branco foi 0,105 µg/L.

Na Figura 30 e 31 se encontram os teores dos dois experimentos.

Figura 30- Teores médios de criseno, das amostras de aguardente armazenadas
(1º experimento)

1º-T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º-T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º-T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º-T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 31- Teores médios de criseno das amostras de aguardente armazenadas
(2º experimento)

2º-T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º-T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º-T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º-T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 40, pode-se observar que o criseno, apresenta maiores porcentagens de aumento, e seu comportamento se assemelha ao do BaA.

No 1º experimento, para tonéis com 1 min. de tosta as porcentagens atingiram a 601 %, seguido de tonéis sem tosta (57 %), tonéis tostados por 3 min. (29 %) e tonéis tostados por 2 min (17 %).

No 2º experimento estas porcentagens se apresentam irregulares. Para tonéis com 2 min. de tosta o valor foi de 158 %, seguido de tonéis com 1 min. de tosta (60 %), tonéis sem tosta (23 %). Os tonéis tostados por 3 min. não puderam ser quantificadas. Observa-se, que os teores e as porcentagens de contribuição diminuiram no 2º experimento.

Tabela 40- Porcentagem de aumento e diminuição do criseno, com respeito ao Branco de cada experimento

CRISENO								
Tempo (Dias)	1º-T ₀ (%)	1º-T ₁ (%)	1º-T ₂ (%)	1º-T ₃ (%)	2º-T ₀ (%)	2º-T ₁ (%)	2º-T ₂ (%)	2º-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	29	95	-2	17	23	59	-41	6
2	28	265	-4	19	-5	60	158	-62
4	57	601	17	19	10	34	-24	-
12	29	475	-17	29	-19	-20	-4	-
26	-17	282	-37	-64	-63	-19	-59	-
57	-29	194	-42	-74	-	-	-	-
78	-36	101	-59	-81	-	-	-	-
273	-44	77	-67	-	-	-	-	-
370	-52	39	-66	-	-	-	-	-
553	-56	52	-57	-	-	-	-	-

1º T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

2º T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

1º T₁= 1º exp. tonéis tostados 1 min.

2º T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min

2º T₂= 2º exp. tonéis tostadas 2 min.

1º T₃= 1º exp. tonéis tostados 3 min.

2º T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

* Branco: 1º exp (0,103 µg/L) e 2ºexp (0,105 µg/L)

4.8.3 Benzo(a)pireno

O benzo(a)pireno é o HPA carcinogênico mais controlado pelas legislações (Tabela 4).

No 1º experimento, os teores médios máximos e os teores mínimos, decresceram na ordem: 1 min de tosta (1,401– 0,231 µg/L), 2 min. tosta (0,119– 0,037 µg/L), 3 min de tosta (0,051– <L.D.) e sem tosta (0,039 – 0,036µg/L). Sendo o Branco 0,014 µg/L.

Os teores do BaP das amostras envelhecidas em tonéis com 1 min. de tosta. superaram os limites permitidos pelas legislações dos países como o Brasil para água (0,7 µg/L). Os teores das amostras de tonéis sem tosta e tostadas, também superaram os limites permitidos pela União Europeia para água (0,01 µg/L). (Tabela 4)

Só as amostras coletadas depois de um ano em tonéis tostadas por 3 min, não superaram nenhum limite estabelecido para o BaP.

No 2º experimento, as concentrações em tonéis com 1 minuto de tosta apresentaram teores inferiores. Os teores médios máximos e mínimos decresceram na ordem: 1 min de tosta (0,121– 0,067 µg/L), sem tosta (0,071 µg/L – <L.D), 2 min de tosta (0,072 µg/L – <L.D.), 3 min. tosta (0,071– <L.D.). Sendo o valor do Branco 0,072 µg/L.

Na Figura 32 e 33 se descrevem os teores e os perfis, dos dois experimentos.

Figura 32- Teores médios de benzo(a)pireno, das amostras de aguardente armazenadas (1º experimento)

1º- T₀= 1º exp. em tonéis sem tosta

1º- T₁= 1º exp. tonéis tostadas 1 min.

1º- T₂= 1º exp. tonéis tostados 2 min.

1º- T₃= 1º exp. tonéis tostadas 3 min.

Figura 33- Teores médios de benzo(a)pireno, das amostras de aguardente armazenadas (2º experimento)

2º- T₀= 2º exp. em tonéis sem tosta

2º- T₁= 2º exp. tonéis tostadas 1 min.

2º- T₂= 2º exp. tonéis tostados 2 min.

2º- T₃= 2º exp. tonéis tostadas 3 min.

Na Tabela 41, pode-se observar que o BaP, tem porcentagens de aumento, em função do tempo de armazenamento superior a dos outros HPAs.

No 1º experimento, para tonéis com 1 min. de tosta, as porcentagens atingiram a 9907 % (9907 vezes o valor do Branco), seguido de tonéis com 2 min. de tosta (750 %), tonéis sem tosta (571 %) e tonéis tostados por 3 min (270 %).

No 2º experimento as porcentagens diminuíram notavelmente, em relação ao 1º experimento. Os tonéis com 1 min. de tosta atingiram uma porcentagem de 68 %. Os outros tonéis só apresentaram um decrescimento em suas porcentagens.

Tabela 41- Porcentagem de aumento e diminuição do benzo(a)pireno, com respeito ao Branco de cada experimento

BaP								
Tempo (Dias)	1º-T ₀ (%)	1º-T ₁ (%)	1º-T ₂ (%)	1º-T ₃ (%)	2º-T ₀ (%)	2º-T ₁ (%)	2º-T ₂ (%)	2º-T ₃ (%)
Branco*	0	0	0	0	0	0	0	0
1	364	1607	357	270	-1	-7	-58	-47
2	393	2421	450	110	-60	10	-57	-
4	571	9907	750	30	-53	24	-63	-
12	136	8329	443	154	-54	31	-74	-
26	179	5879	407	30	-72	68	-64	-
57	114	2100	186	45	-	27	-	-
78	121	2329	179	-35	-	-	-	-
273	100	1650	150	-28	-	-	-	-
370	100	1621	136		-	-	-	-
553	157	1550	164		-	-	-	-
1º T ₀ = 1º exp. em tonéis sem tosta					2º T ₀ = 2º exp. em tonéis sem tosta			
1º T ₁ = 1º exp. tonéis tostados 1 min.					2º T ₁ = 2º exp. tonéis tostadas 1 min.			
1º T ₂ = 1º exp. tonéis tostados 2 min					2º T ₂ = 2º exp. tonéis tostadas 2 min.			
1º T ₃ = 1º exp. tonéis tostados 3 min.					2º T ₃ = 2º exp. tonéis tostadas 3 min.			

* Branco: 1º exp (0,014 µg/L) e 2ºexp (0,072 µg/L)

4.9 Interpretação dos resultados dos teores de HPAs, no processo de armazenamento de aguardente de cana de açúcar em tonéis de carvalho com e sem tosta.

Os resultados coletados nos dois experimentos de armazenamento de cana de açúcar em tonéis de carvalho tostados e sem tosta sugerem um aumento máximo na concentração de HPAs, entre o 4º e 12º dia de armazenamento. A partir deste período ocorre uma diminuição destes teores. Também se observou que quanto maior foi o tempo de tosta do tonel, menores teores de HPAs cancerígenos. (Tabela 34).

Na literatura são escassas as informações sobre a contaminação de HPAs nas aguardentes armazenadas em tonéis tostados internamente em diferentes períodos de tempo. Tampouco se encontraram trabalhos onde se analisem e quantifiquem os teores de HPAs formados pela degradação térmica da madeira, em relação ao tempo. Entretanto, existem informações para outros sistemas que podem auxiliar a melhor entender, os resultados aqui obtidos.

Em uma pesquisa de McGrath et. al. 2006, se carbonizou o tabaco a temperatura controlada entre os 350 a 800 °C. A cada 50 °C, realizou-se uma quantificação dos teores de HPAs produzidos nos resíduos do tabaco, observando que a formação de HPAs começou entre os 350 – 400 °C de temperatura, alcançando um máximo em seus teores na faixa de 500 – 550 °C. Aos 800 °C os teores de HPAs já não aumentaram. ⁽⁷⁵⁾ (Figura 34)

Figura 34- Teores de HPAs, a partir do tabaco carbonizado a temperaturas controladas

Fonte: McGrath, 2006. p. 1046

Com os resultados da pesquisa de McGrath, pode-se sugerir que os HPAs possuem uma faixa de temperatura favorável para sua formação. A partir da qual o conteúdo de HPAs nos resíduos das amostras tratadas termicamente também tendem a diminuir.

Por analogia; pode-se especular que a superfície interna dos tonéis com 1 min. de tosta, cujas amostras apresentaram os maiores teores de HPAs, se encontre dentro da faixa de temperatura favorecida para a maior formação de HPAs.

Quando a madeira é degradada termicamente, tem sua área superficial aumentada, apresentando uma superfície muito irregular em comparação a sua superfície inicial (antes da degradação).^(76, 77) Na Figura 35, pode-se observar que quando a madeira é degradada termicamente esta alcança maiores temperaturas na superfície em contato com o fogo, em comparação às superfícies internas da madeira. A formação de HPAs, como já se mencionou anteriormente, se produz quando a combustão da lignina ultrapassa os valores de 350 °C aproximadamente.⁽³⁸⁾

Figura 35- Degradação térmica da madeira

Fonte: PINTO, p. 133.⁽⁷⁷⁾

Não se conhece a temperatura exata em que os tonéis de carvalho, utilizados neste trabalho, foram tostados. Mas se pode estimar, segundo algumas características da chama (amarela) 500 a 1000 °C.

A taxa de aquecimento da madeira (*heating rate*) é uma característica físico-química importante, na qual indica o valor da temperatura que aumenta por minuto durante o processo da combustão, até alcançar uma temperatura constante e assim a matéria degradar-se completamente.^(75, 76 78) Tendo em conta que os 8 tonéis de carvalho foram tratados termicamente a uma temperatura média, é de supor que a taxa de aquecimento dos tonéis foi similar. Isso pode sugerir que os tonéis tratados termicamente durante 3 min. puderam alcançar maiores temperaturas que os tonéis de 2 min. e 1 min.

Se a temperatura da madeira degradada termicamente superou os 550 °C, os HPAs que foram formadas na superfície interna dos tonéis puderam passar a estado de vapor, já que segundo a temperatura de ebulição dos HPAs analisados se encontram entre um mínimo de 279 °C (NA) e um máximo de 545 °C (BghiP), ver Anexo 1.

Os HPAs, como já se mencionou anteriormente, são compostos químicos apolares e hidrófobos, o que limita sua solubilidade na água, favorecendo a sua tendência de associação às partículas sólidas. ⁽⁷⁹⁾ Os HPAs produzidos pela indústria são condensados na superfície dos materiais particulados, que se encontram na atmosfera, e removidos pela deposição seca e húmica (chuva). ⁽²³⁾ Diferentes literaturas indicam que os HPAs são muito afins à aderência de materiais particulados. ^(23, 29, 32, 35, 45, 79)

A aguardente de cana de açúcar a 45 G. L. não é um solvente hidrófobo, já que contém 55% de água. Assim os HPAs que se encontram na aguardente, não se solubilizam totalmente. Segundo os resultados mostrados, os teores de HPAs na aguardente, aumentam nos primeiros dias e depois começam a diminuir. Uma sugestão poderia ser que esta diminuição dos HPAs, se deve a uma maior afinidade desses compostos aos materiais particulados, podendo ser depositados na área superficial dos tonéis.

Chatonnet e Escobessa no ano 2007, analisaram algumas tábuas de madeira de carvalho (usadas para a confecção dos tonéis), armazenadas a céu aberto, durante 24 meses. Algumas delas foram tostadas a uma maior temperatura, outras a uma temperatura mediana e algumas não foram tostadas. Não se realizou um controle da temperatura exata da madeira degradada. Os HPAs das madeiras tostadas e não tostadas foram extraídos com diclorometano e metanol 12 (v/v)%. Os resultados mostraram que as madeiras que não foram tostadas, apresentaram maiores teores de HPAs (320 ng/g) em relação às madeiras tostadas com temperatura maior (163,5 ng/g) e temperatura mediana (125,5 ng/g). Estes autores propuseram que o acúmulo de HPAs na superfície das madeiras não tostadas foi certamente devido aos gases de escape da

poluição e das empilhadeiras a diesel com motor, utilizado para mover a madeira nas unidades de condicionamento. ⁽⁷⁰⁾

Da mesma maneira, a aguardente de cana de açúcar armazenada em tonéis sem tosta apresentaram maiores teores de HPAs que os tonéis com 2 e 3 min. de tosta, neste trabalho. Esse efeito poderia ser devido à poluição produzida na tanoaria e a poluição do ambiente.

Na mesma pesquisa, analisaram-se os teores de HPAs produzidos nas diferentes espessuras da madeira de carvalho tostadas em diferentes intensidades. Os HPAs analisadas foram: NA, ACE, AC, F, FE, AN, FL, PI, BghiP e BcFE e os HPAs de maior risco cancerígeno como: BaA, CR, BbF, BjkF, BaP, DBahA, IP, DBaP, DBaP, DBaP e DBaP.. Na Figura 36 se apresentam a soma de teores de HPAs produzidos pela tosta de intensidade fraca, mediana e forte em relação à espessura da madeira. Pode-se observar que na tosta de intensidade fraca e mediana os teores dos 21 HPAs estudados diminuem em relação ao aumento da espessura da madeira. Com respeito as amostras de espessura de 6-10 mm os teores de HPAs aumentaram com o aumento da intensidade da tosta. Na Figura 37 foram quantificadas apenas 11 dos 21 HPAs, que oferecem risco cancerígeno, nas três espessuras. Pode-se observar que a tosta de intensidade forte apresentou os mais altos teores de HPAs carcinogênicos na espessura de 6-10mm. ⁽⁷⁰⁾

Figura 36- Soma dos teores médios dos 21 HPAs analisados com respeito ao incremento da intensidade da tosta interna da aduela do tonel

Fonte: Adaptado de Chatonnet, et. al., 2007, p. 10354.⁽⁷⁰⁾

Figura 37- Soma dos teores médios dos 11 HPAs consideradas com maior risco cancerígeno, em relação ao incremento da intensidade da tosta interna da aduela do tonel

Fonte: Adaptado de Chatonnet, et. al. 2006. p. 10353⁽⁷⁰⁾

Esses resultados indicariam que os HPAs são formados também nas camadas mais internas da madeira degradada, podendo ser uma fonte de HPAs para aguardente, em tonéis reutilizados (2º experimento).

Com respeito aos HPAs considerados tóxicos pela USEPA, os 4 HPAs que mais contribuíram nos 2 experimentos de armazenamento foram: fenantreno, fluoranteno, antraceno e pireno. Estes resultados foram similares aos resultados reportados por Galinaro 2006 ⁽²¹⁾. Onde os 4 HPAs tóxicos que mais contribuíram na sua pesquisa foram os mesmos, para cachaças produzidas com cana queimada e não queimada.

O benzo(a)pireno é mais conhecido pelo seu poder carcinogênico, mas alguns trabalhos relatam que o dibenzo(a,h)antraceno e o dibenzo(a,l)pireno são cerca de dez vezes ou mais potencialmente carcinogênico que o benzo(a)pireno.⁽⁸⁰⁾ Os tonéis re-utilizados no 2º experimento apresentaram teores inferiores ao limite de detecção para o dibenzo(a,h)antraceno, em tonéis sem tosta e tostados durante 2 e 3 min.

O benzo(a)antraceno e criseno foram os HPAs carcinogênicos, com maiores concentrações, neste trabalho. A pesquisa de Galinaro, também mostrou que entre os HPAs carcinogênicos, esses 2 HPAs apresentaram as maiores contribuições. ⁽²¹⁾

5. CONCLUSÕES

A metodologia usada para os análises dos HPAs em aguardente de cana de açúcar, validada por Galinaro no ano 2006, apresentou uma boa separação cromatográfica dos 15 HPAs monitorados pela USEPA, permitindo uma boa quantificação dos mesmos.

A soma dos teores médios dos 15 HPAs analisados no 1º e 2º experimento, a partir da aguardente de cana de açúcar armazenadas em tonéis tostados e sem tosta, apresentaram perfis aproximados.

Para os HPAs ocorre uma tendência de aumento dos teores nos primeiros dias de armazenamento, seguido de uma diminuição paulatina com o passar do tempo de estocagem.

Os teores de HPAs do 2º experimento foram inferiores aos do 1º experimento. A soma dos teores médios máximos alcançados dos 15 HPAs analisados nas amostras de aguardente no 1º e 2º experimento foram respectivamente: 1 min. de tosta (27,76 - 14,45 µg/L), sem tosta (20,34 - 9,02 µg/L), 2 min. de tosta (15,45 - 10,38 µg/L) e 3 min. de tosta (14,25 - 12,89 µg/L). Sendo o Branco para o 1º e 2º experimento de 10,88 µg/L e 6,89 µg/L, respectivamente.

A soma dos teores médios máximos alcançados dos 15 HPAs, normalizados em termos de porcentagens, segundo seus Brancos respectivos, do 1º e 2º experimento foram respectivamente: 1 min. de tosta (155- 110%), sem tosta (87 – 31%), 2 min. de tosta (42– 51%) e 3 min. de tosta (31– 87%). Estes resultados indicaram que o gradiente de aumento de HPAs foi superior no 1º experimento, com exceção das amostras de tonéis com 2 e 3 min. de tosta.

Com respeito às somas dos teores médios dos 7 HPAs considerados carcinogênicos pela USEPA, observa-se que a soma dos teores médios máximos alcançados destes HPAs analisados nas amostras de aguardente, no 1º e 2º experimento foram respectivamente: 1 min. de tosta (5,94– 0,57 µg/L), sem tosta (0,97 – 0,36 µg/L), 2 min. de tosta (0,86– 0,46 µg/L) e 3 min. de tosta (0,61–

0,36 µg/L). Sendo o Branco para o 1º e 2º experimento respectivamente: 0,35 µg/L e 0,36 µg/L. Os perfis da soma dos teores médios dos 7 HPAs foram irregulares (Fig. 19). O benzo(a)pireno, considerado o HPA com maior potencial carcinogênico e mutagênico, superou os limites permitidos para a água de 0,7 µg/L no Brasil e na União Europeia (Diretiva 98/83/EC) de 0,01 µg/L. ⁽²⁾

Entre os HPAs considerados tóxicos, as porcentagens médias dos 4 HPAs que mais contribuíram na soma dos teores médios, durante todo o processo da coleta, do 1º e 2º experimento foram respectivamente: fenantreno (51,3%– 54,6%), fluoranteno (17,2% – 15,5%), pireno (11,1%– 12,3%) e antraceno (2,5%– 2,0%). Dentro os 7 HPAs cancerígenos que mais contribuíram no 1º e 2º experimento destacam-se: benzo(a)antraceno(1,5%– 1,9%), criseno (0,9% – 1,3%) e benzo(a)pireno (0,9%– 0,6%).

Os HPAs considerados carcinogênicos apresentaram menores teores de HPAs, porém menores contribuições na soma dos teores médios totais. Mas as porcentagens de aumento foram superiores em comparação aos HPAs tóxicos. As porcentagens de aumento máximo do 1º e 2º experimento, para tonéis com 1 min. de tosta, foram respectivamente: benzo(a)antraceno(682%– 0%), criseno (601% – 60%), benzo(a)pireno (9907%– 68%), fenantreno (91%– 82%), fluoranteno (48% – 22%), pireno (34%– 20%) e antraceno (87%– 110%). Estes resultados indicaram que a gradiente de aumento para os HPAs carcinogênicos no 1º experimento foi superior para os HPAs carcinogênicos.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que o processo de armazenamento da aguardente de cana de açúcar em tonéis de carvalho, aumenta a concentração dos teores de HPAs na bebida. Isto principalmente se o tratamento térmico é de pouco tempo (1 min.).

As amostras armazenadas em tonéis que foram tostados durante 1 min. apresentaram os maiores teores de HPAs e superaram os limites permitidos de benzo(a)pireno.

As amostras coletadas na re-utilização de tonéis (2º experimento) apresentaram menores teores de HPAs, em comparação aos tonéis que são utilizados pela primeira vez.

Enfim, os resultados aqui apresentados representam apenas uma pequena amostragem do que ocorre em aguardentes envelhecidas em tonéis tostadas, no país. Existem limitações intrínsecas a forma artesanal com que estes tonéis são recuperados. Não há um controle mínimo da temperatura, e sequer do tempo de exposição da madeira à chama. Estes parâmetros devem ser melhor conhecidos e controlados

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRIGUES, João Domingos. **Fisiologia da cana-de-açúcar**. Botucatu: Instituto de Biociências - Universidade Estadual Paulista, 1995. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAQEkAK/fisiologia-cana-acucar>>. Acesso em: 24 set. 2014.
2. WONG SAK HOI, Lynne; MARTINCIGH, Bice S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterization. **Industrial crops and products**, v. 47, p. 1-12, 2013.
3. **SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE)**. Boletim: Potencial da cachaça brasileira, 2014. Disponível em: <http://www.sebrae2014.com.br/sebrae/sebrae%202014/boletins/2014_02_04_BO_Outubro_Agronegocio_Cachaca_pdf.pdf>. Acesso em: 24 set. 2014.
4. RODRIGUES, Délcio e ORTIZ, Lúcia. **Em direção à sustentabilidade da produção de etanol de cana de açúcar no Brasil**. Outubro de 2006: Disponível em: <<http://www.ecoa.org.br/arquivos/444052181.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2014.
5. Presidência da República Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Decreto N° 6871, de 4 junho de 2009**. Capítulo VII, Seção IV: Das Bebidas Alcoólicas Destiladas. Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm>. Acesso em: 24 set. 2014.
6. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://imanet.ima.mg.gov.br/nova/gec/Legislacao/mapa/IN13.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2014.
7. GARBIN, R.; BOGUSZ, S.; MONTANO, M. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência rural**, v. 35, n. 6, p. 1436-1440, 2005.
8. Urgel de Almeida Lima. Aguardente : **Fabricação em pequenas destilarias**. FEALQ, 1999.
9. VERDI, Adriana Renata. Dinâmicas e perspectivas do mercado da cachaça. **Informações econômicas**, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 93-8, 2006.
10. **INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA (IBRAC)**. Mercado Interno. Brasília, 2008. Disponível em:

<<http://www.ibraccachacas.org/index.php/servicos/estatisticas/mercado-interno>>. Acesso em: 24 set. 2014.

11. RIACHI, L. G. et al. A review of ethyl carbamate and polycyclic aromatic hydrocarbon contamination risk in cachaça and other Brazilian sugarcane spirits. **Food chemistry**, v. 149, p. 159-169, 2014.
12. **INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA (IBRAC)**. Mercado Externo. Brasília, 2013. Disponível em:
<<http://www.ibraccachacas.org/index.php/servicos/estatisticas/mercado-externo>>. Acesso em: 24 set. 2014.
13. RIVEROS, Mario. **Economía y negocios**. El whisky y el vodka son los licores más vendidos del mundo. 2011. Disponível em:
<<http://www.economiaynegocios.cl/noticias/noticias.asp?id=86469>>. Acesso em: 1 de set. 2014
14. MAPA DA CACHAÇA. **Carbamato de etila e qualidade da cachaça**. Piracicaba, 2014. Disponível em:
<<http://www.mapadacachaca.com.br/artigos/carbamato-de-etila-e-qualidade-da-cachaca/>>. Acesso em: 24 set. 2014.
15. MIRANDA, Mariana Branco de; SOUZA MARTINS, Nilo Gustavo; SOUZA BELLUCO, André Eduardo de; HORII, Jorge e ALCARDE, André Ricardo. 2007. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Food science and technology**, v. 27: 897–901.
16. MACHADO, Ana Maria et al. Contamination of cachaça by PAHs from storage containers. **Food chemistry**, v. 146, p. 65-70, 2014
17. ABRAMSSON-ZETTERBERG, Lilianne; DARNERUD, Perola; WRETTLING, Sören. Low intake of polycyclic aromatic hydrocarbons in Sweden: Results based on market basket data and a barbeque study. **Food and chemical toxicology**, 2014.
18. NARDOCCI, Adelaide Cassia. **Avaliação probabilística de riscos da exposição aos HPAs para a população da cidade de São Paulo**. Tese de Habilitação. Departamento de Faculdade de Saúde pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010
19. SECRETARIA DE SALUD LABORAL Y MEDIO AMBIENTE (MCA-UGT). **Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral**. Madrid, 2010. Disponível em:
<<http://www.ugt.es/saludlaboral/Hidrocarburos.pdf>>. Acesso em: 1 set. 2014

20. HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of hazardous materials**, v. 169, p. 1-15, 2009.
21. GALINARO, C. A. **Distinção entre cachaça produzida com cana-de-açúcar queimada e não queimada**. 2006, 133 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidad de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em:
<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-18012007-095215/>>. Acesso em: 24 set. 2014.
22. SIMONEIT, Bernd RT. Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129-162, 2002.
23. LOPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
24. PINHEIRO, Lucidalva S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons from asphalt binder: extraction and characterization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 222-228, 2009.
25. FONTES C., Maria Vilmária. **Avaliação química e toxicológica de solo contaminado por hpas submetido à biodegradação pelo fungo basidiomiceto *pycnoporus sanguineus***. Feira de Santana, Bahia, 2010. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA. Disponível em:
<http://www2.uefs.br/ppgbiotec/portugues/arquivos/corpo%20discente/mestrado/2008/maria_vilmaria_fontes_carvalho-dissertacao.pdf>. Acesso em: 24 set. 2014.
26. DOS SANTOS B., Hileia. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
27. LAFLAMME, R. E.; HITES, Ronald A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 289-303, 1978.
28. SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine pollution bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387-396, 2000.
29. DE CASTRO VASCONCELLOS, Pérola et al. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. **Química nova**, v. 21, n. 4, p. 385, 1998.

30. GOVERNMENT OF CANADA. Canadian environmental protection act. Priority substances list assessment report. **Polycyclic aromatic hydrocarbons**. Ottawa: Ministry of supply and services Canada, 1994. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl1-lsp1/hydrocarb_aromat_polycycl/hydrocarbons-hydrocarbures-eng.pdf>. Acesso em: 24 set. 2014.
31. NETTO PEREIRA, Annibal D. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.
32. MASTANDREA, Carlos et al. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. **Acta bioquímica clínica latinoamericana**, v. 39, n. 1, p. 27-36, 2005
33. GALINARO, C. A.; CARDOSO, D. R. e FRANCO, D. W. (2007). Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian sugar cane spirits: discrimination between cachaças produced from nonburned and burned sugar cane crops. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55(8), p. 3141-3147.
34. CELINO, Joil José; QUEIROZ, Antônio Fernando. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265-270, 2006.
35. AZEVEDO, Ricardo Cambiaghi. **Estudo da determinação do 1-Nitropireno em material particulado atmosférico**. 2002. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA.
36. AGUDO, Antonio. **Los hidrocarburos aromáticos policíclicos:(HAP): acercamiento a su problemática como riesgo laboral**. Metal, Construcción y Afines de UGT (MCA-UGT), Federación de Industria, 2010.
37. CONNEY, Allan H. Induction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons: GHA Clowes Memorial Lecture. **Cancer research**, v. 42, n. 12, p. 4875-4917, 1982.
38. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2014.
39. PAWAR, Rakesh M. **The effect of soil pH on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**. 2012. Tese de Doutorado. School of Life Sciences, University of Hertfordshire.

40. VENTURINI FILHO, W. G. Série Bebidas v. 3. **Indústria de bebidas, Inovação, Gestão e Produção**. Cap. 17. 1era edição. São Paulo, 2011. p.360.
41. DENNIS, M.J.; MASSEY, R.C.; MCWEENY, D.J.; KNOWLES, M.E. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in UK total diets. **Food and Chemical Toxicology**, v. 21 (1983), p. 569–574.
42. CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2002, vol. 5, n. 76, p. 19-26.
43. VALENTE, Tessa Bitencourt et al. Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis consequências para o organismo humano. **Revista de Nutrição**, v. 22, n. 2, p. 283-293, 2009.
44. LUZ, Raniely de Lourdes Fonseca. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em queijos defumados e em queijos assados em churrasqueiras**. 2014. Tese (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
45. CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 36 (1). p. 69-78, 2002.
46. DE CAMARGO, Mônica Cristiane Rojo; TOLEDO, Maria Cecília Figueiredo. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de Campinas. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 22, n. 1, p. 49-53, 2002.
47. TFOUNI, Silvia Amelia Verdiani. **Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromaticos**. 2005. Tese (Doutorado em ciência de alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
48. 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.
49. FRANCO, Alessandra de Cássia. **Redestilação da cachaça**. 2008. 51 f. Tese (Mestrado em ciências dos alimentos e nutrição). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
50. CARUSO, Miriam Solange Fernandes; NAGATO, Letícia Araujo Farah; ALABURDA, Janete. Benzo (a) pireno, carbamato de etila e metanol em cachaças. **Química nova**, v. 33, n. 9, p. 1973-1976, 2010.

51. MACHADO, Ana Maria de Resende. **Carbamato de etila, acroleína e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: caracterização e quantificação em cachaças provenientes de cana-de-açúcar com adubação nitrogenada e acondicionadas em vidros e "bombonas" de Pead**. 2010. 268 f. Tese (Doutorado em ciência dos alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
52. DE CAMARGO, Maria Silvia; TOLEDO, Maria Cecília. Efeito do processamento na contaminação de óleo refinado de milho por benzo (a) pireno. **Braz. J. Food Technol**, Campinas, v. 1, p. 97-106, 1998.
53. SERRA, G. E.; PUPIN, A. M.; TOLEDO, M. C. F. Ensaios preliminares sobre a contaminação da cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 134-137, 1995.
54. BETTIN, S. M.; FRANCO, D. Wagner. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Cienc Tecnol Aliment**, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.
55. DO VALE BOSSO, Rosa Maria et al. Effects of genetic polymorphisms CYP1A1, GSTM1, GSTT1 and GSTP1 on urinary 1-hydroxypyrene levels in sugarcane workers. **Science of the total environment**, v. 370, n. 2, p. 382-390, 2006.
56. TFOUNI, Silvia Amélia Verdiani; VITORINO, Silvia Helena Pereira; TOLEDO, M. C.. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 76-82, 2007.
57. SILVEIRA H. et al. Análise de Poluentes Orgânicos Tóxicos na Cachaça Revista da Fapese, v.4, n. 2, p. 5-18, jul./dez. 2008
http://www.fapese.org.br/revista_fapese/v4n2/artigo01.pdf
58. GALINARO, Carlos Alexandre et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1447-1451, 2009.
59. Diario Oficial E. Poder executivo. LEI Nº 11.241, de 19 de Setembro de 2002. São Paulo, 20 set. 2002. Disponível em:
<<http://dobuscadireta.imprensaoficial.com.br/default.aspx?DataPublicacao=20020920&Caderno=EXECUTIVO%20SECAO%20I&NumeroPagina=2>>.
Acesso em: 24 set. 2014.
60. **UNICA- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR**. Protocolo Agroambiental do setor sucroalcooleiro. Sustentabilidade São Paulo 2014. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/6551584920310621254/sao->

paulo-fecha-safra-2013-por-cento2F2014-com-colheita-mecanizada-em-83-por-cento-dos-canaviais/>. Acesso em: 6 set 2014

61. Silva, A. A. **Compostos fenólicos em madeiras Brasileiras**. Tese (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-16042007110050/>>. Acesso em: 6 set 2014.
62. MOSEDALE, J. R.; PUECH, J.-L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 95-101, 1998.
63. BORTOLETTO, Aline Marques. **Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo (USP). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba 2013
64. DIAS, S. M. B. C. **Efeito de diferentes tipos de madeira sobre a composição química da aguardente de cana envelhecida**, 1997. 98 f. Tese (Mestrado em ciência dos alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.
65. PARAZZI, Clóvis et al. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 193-199, 2008.
66. DE MIRANDA, Mariana Branco et al. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 28, p. 84-89, 2008.
67. BARBOZA, Ricardo et al. Efeito do envelhecimento na qualidade da cachaça produzida por pequenos produtores. **Revista Ciência em Extensão**, vol. 6, no 2, p. 46-56, 2010.
68. CARDELLO, Helena; FARIA, João Bosco. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 18, n. 2, p. 169-175, 1998.
69. CHINNICI, F. et al. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in woody chips used as adjuvant in wines, vinegars and distillates. **LWT-Food Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 1587-1592, 2007.
70. CHATONNET, Pascal; ESCOBESSA, Julien. Impact of toasting oak barrels on the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in wine. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 25, p. 10351-10358, 2007

71. YAN, Jian, et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 557, n. 1, p. 99-108, 2004.
72. LANÇAS, Fernando Mauro. Extração em fase sólida (SPE). En *Métodos cromatográficos de análise*. RiMa, 2004.
73. DA SILVEIRA LEMOS, Gisele; DOS SANTOS, José Soares; DOS SANTOS, Maria Lúcia Pires. Validação de método para a determinação de 5-hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. *Quim. Nova*, 2010, vol. 33, no 8, p. 1682-1685.
74. RIBANI, Marcelo, et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 2004, vol. 27, p. 771-780.
75. MCGRATH, Thomas E. et al. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from tobacco: the link between low temperature residual solid (char) and PAH formation. **Food and chemical toxicology**, v. 45, n. 6, p. 1039-1050, 2007.
76. FIGUEROA, Manuel Jesús; DE MORAES, Poliana Dias. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.
77. PINTO, Edna Moura; CALIL JÚNIOR, C. Estudo teórico e experimental sobre a degradação térmica e os gradientes térmicos da madeira de Eucalyptus de uso estrutural exposta ao fogo. **Revista Minerva**, v. 3, n. 2, p. 131-140.
78. JIMÉNEZ, Luisa F.; BAQUERO, María C.; DÍAZ, José. Carbonizados de origen vegetal (cov) para la generación de antroposoles. obtención y caracterización fisicoquímica. **Revista Colombiana de Química**, v. 35, n. 2, p. 177-190, 2006.
79. CELINO, Joil José; QUEIROZ, Antônio Fernando de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265-270, 2006.
80. ALVES, Nilmara de Oliveira. Genotoxicidade e composição do material particulado emitido pela queima de Biomassa: um estudo de caso em Tangará da Serra, Região da Amazônia Brasileira. 2010.

ANEXO

Anexo 1 - Constantes físico-químicas dos 16 HPAS monitorados pela USEPA

HPAs	Peso Molecular (u.m.a.)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor a 25 °C	Coeficiente de partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em água a 25 °C (ug/L)	Constante de Henry a 25 °C (kPa)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	$3,17 \cdot 10^4$	$4,89 \cdot 10^{-2}$
Acenafteno	154,21	95	279	$2,9 \cdot 10^{-1}$	3,92	$3,93 \cdot 10^3$	$1,48 \cdot 10^{-2}$
Fluoreno	166,22	115-116	295	$8,0 \cdot 10^{-2}$	4,18	$1,98 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
Fenantreno	178,23	216,4	342	$8,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	73	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Antraceno	178,23	100,5	340	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,6	$1,29 \cdot 10^3$	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Fluoranteno	202,26	108,8	375	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5,22	260	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Pireno	202,26	150,4	393	$6,0 \cdot 10^{-4}$	5,18	135	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,61	14	
Criseno	228,29	253,8	448	$8,4 \cdot 10^{-5}$	5,91	2,0	
Benzo(b)fluoranteno	252,32	210,5	472				
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,84	0,76	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,50	3,8	$3,4 \cdot 10^{-5}$ (20°C)
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	6,50	0,5 (27°C)	$7 \cdot 10^{-6}$
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545	$1,4 \cdot 10^{-8}$	7,10	0,26	$2,7 \cdot 10^{-5}$ (20°C)
Indeno(1,2,3c,d)pireno	276,34	163,6	536	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	6,58	62	$2,9 \cdot 10^{-5}$ (20°C)

Fonte: Galinaro 2006 ⁽²¹⁾

APENDICE

Apendice 1 -Envelhecimento de 553 dias:Teores médios de tonéis tostados por um minuto (1^o-T₁)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	1,455	1,520	2,170	2,406	3,136	2,277	2,336	2,205	2,067	2,087
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	5,630	5,377	6,984	8,117	10,745	8,544	6,674	4,491	3,950	3,876	3,749	3,835
Antraceno	0,271	0,276	0,342	0,494	0,506	0,506	0,459	0,370	0,327	0,242	0,256	0,247
Fluoranteno	2,615	2,706	3,383	3,677	3,488	3,875	3,053	2,809	2,346	2,161	2,121	2,003
Pireno	1,891	1,903	2,415	2,463	2,539	1,859	1,534	1,576	1,299	1,384	1,227	1,320
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,124	0,240	0,588	0,899	0,633	0,478	0,346	0,302	0,264	0,254	0,266
Criseno*	0,103	0,102	0,201	0,376	0,722	0,592	0,393	0,303	0,207	0,182	0,143	0,157
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,241	0,627	0,874	0,823	0,659	0,328	0,178	0,156	0,138	0,124
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,110	0,231	0,350	0,322	0,238	0,188	0,135	0,105	0,091	0,098
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,060	0,239	0,353	1,401	1,180	0,837	0,308	0,340	0,245	0,241	0,231
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,023	0,123	0,545	0,589	0,501	0,421	0,312	0,199	0,151	0,128	0,140
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,126	0,754	1,822	2,375	1,848	1,490	0,712	0,364	0,282	0,234	0,274
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	-	-	0,385	0,471	1,104	1,009	0,870	0,438	0,142	0,169	-	-
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,790	16,873	21,284	27,763	24,098	20,241	14,457	12,124	11,422	10,648	10,782
Soma dos teores cancerígenos	0,347	0,402	1,540	3,191	5,940	5,060	3,896	2,222	1,503	1,272	0,994	1,016

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

B: Branco da amostra

<L.D. Menor ao limite de detecção

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 2---Envelhecimento de 553 dias:Teores médios de tonéis tostados por 2 minutos (1^o-T₂)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	-	-	1,309	2,352	2,309	1,179	1,199	1,630	1,533
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	5,630	5,173	7,678	9,143	9,742	8,352	7,089	4,918	4,073	3,620	3,671	3,765
Antraceno	0,271	0,276	0,272	0,409	0,856	0,411	0,340	0,259	0,173	0,139	0,161	0,161
Fluoranteno	2,615	2,712	2,351	2,242	2,018	1,646	1,725	1,442	1,333	1,065	1,138	1,108
Pireno	1,891	1,953	1,872	1,979	1,378	1,292	1,081	1,076	0,925	0,788	0,936	0,935
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,155	0,196	0,189	0,147	0,112	0,113	0,081	0,067	0,088	0,085
Criseno*	0,103	0,105	0,101	0,099	0,121	0,086	0,065	0,060	0,042	0,034	0,035	0,044
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,067	0,092	0,112	0,127	0,095	0,087	0,080	0,071	0,044	0,017	-
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,028	0,028	0,032	0,019	0,016	0,012	0,012	0,012	0,014	-
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,064	0,077	0,119	0,076	0,071	0,040	0,039	0,035	0,033	0,037
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,059	0,105	0,240	0,030	0,020	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	0,130	0,211	0,597	0,274	0,073	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	-	-	0,027	0,031	0,034	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	10,88	10,59	12,83	14,63	15,45	13,74	13,03	10,31	7,93	7,00	7,72	7,67
Soma dos teores cancerígenos	0,35	0,36	0,53	0,65	0,86	0,45	0,37	0,31	0,25	0,19	0,19	0,17

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

B: Branco da amostra

<L.D. Menor ao limite de detecção

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 3--Envelhecimento de 553 dias:Teores médios de tonéis tostados por 3 minutos.(1º-T₃)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	-	0,992	2,350	1,609	1,682	1,470	1,554	1,542	1,786
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	5,630	5,301	8,474	9,056	7,694	7,851	6,848	5,908	3,277	2,553	2,205	2,357
Antraceno	0,271	0,277	0,325	0,348	0,300	0,235	0,210	0,215	0,312	0,233	0,212	-
Fluoranteno	2,615	2,756	2,639	2,314	1,935	1,433	1,192	0,826	0,797	0,714	0,647	1,205
Pireno	1,891	1,951	1,750	1,706	1,389	1,333	0,560	0,568	0,226	0,140	0,319	0,433
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,144	0,154	0,296	0,337	0,156	0,097	0,068	0,086	0,075	0,076
Criseno*	0,103	0,102	0,120	0,123	0,123	0,133	0,037	0,027	0,020	-	-	-
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,073	0,095	0,108	0,090	0,064	0,052	0,074	0,062	0,065	0,062
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,031	0,020	0,018	0,016	0,015	0,015	0,007	0,007	0,009	-
Benzo(a)Pireno*	0,0138	0,014	0,051	0,029	0,018	0,035	0,018	0,020	0,009	0,010	-	-
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,023	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	0,205	0,372	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	10,88	10,76	13,83	14,26	12,87	13,81	10,71	9,41	6,26	5,36	5,08	5,92
Soma dos teores cancerígenos	0,35	0,36	0,44	0,46	0,56	0,61	0,29	0,21	0,18	0,16	0,15	0,14

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

B: Branco da amostra

<L.D. Menor ao limite de detecção

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apêndice 4--Envelhecimento de 553 dias:Teores médios de tonéis sem tosta. .(1^o-T₀)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	-	3,335b	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	5,630	4,915	9,775	10,106	10,888	8,756	9,285	7,298	4,430	3,998	3,748	4,009
Antraceno	0,271	0,271	0,342	0,367	0,364	0,367	0,391	0,325	0,197	0,174	0,173	-
Fluoranteno	2,615	2,718	2,538	2,334	2,895	4,112	3,407	2,017	1,294	1,584	1,459	1,524
Pireno	1,891	1,899	1,770	1,982	1,878	1,606	1,207	1,306	0,868	1,152	1,098	1,043
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,127	0,205	0,195	0,210	0,203	0,170	0,111	0,123	0,117	0,104	0,101b
Criseno*	0,103	0,097	0,133	0,132	0,162	0,133	0,085	0,073	0,066	0,058	0,049	0,045
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,084	0,087	0,121	0,100	0,076	0,045	0,039	0,048	0,040	0,020
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,033	0,074	0,102	0,083	0,082	0,063	0,052	0,045	0,047b	0,049b
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,065	0,069	0,094	0,033	0,039	0,030	0,031	0,028a	0,028a	0,036a
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,253a	0,366a	0,285a	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,130	0,602a	1,137a	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,287	15,799	16,848	20,334	15,394	14,741	11,269	7,099	7,204	6,745	6,083
Soma dos teores cancerígenos	0,347	0,355	0,773	0,923	0,974	0,552	0,452	0,322	0,311	0,295	0,267	0,432

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B=Branco da amostra de aguardente redestilada de cana-de-açúcar

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 5-Envelhecimento de 57 dias:Teores médios de tonéis com 1 minuto de tosta. .(2^o-T₁)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	1,208	5,235	3,595	0,854	0,283	0,150
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	3,916	3,961	5,605	3,865	7,126	3,979	4,018	2,596
Antraceno	0,149	0,151	0,313	0,215	0,196	0,131	0,102	0,096
Fluoranteno	1,218	1,262	1,180	1,344	1,483	1,084	1,057	1,106
Pireno	1,021	1,081	0,996	1,008	1,222	0,926	0,860	0,830
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,179	0,153	0,170	0,176	0,111	0,140	0,104
Criseno*	0,105	0,103	0,167	0,168	0,141	0,084	0,085	0,079
Benzo(b)Fluoranteno*	-	-	0,034	0,058	0,081	0,084	0,086	0,048
Benzo(k)Fluoranteno*	-	-	0,027	0,024	0,034	0,031	0,032	0,025
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,070	0,067	0,079	0,089	0,094	0,121	0,092
Dibenzo(a,h)Antraceno*	-	-	-	-	0,044	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,230	0,157	0,173	0,262	0,157	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,062	-	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,099	9,908	12,339	14,450	7,536	6,786	5,124
Soma dos teores cancerígenos	0,420	0,414	0,448	0,499	0,566	0,404	0,465	0,347

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B=Branco da amostra de aguardente redestilada de cana-de-açúcar

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 6 -Envelhecimento de 57 dias:Teores médios de tonéis com 2 minutos de tosta. .(2^o-T₂)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	0,735	1,446	2,169	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	3,916	3,965	4,739	4,902	5,600	5,700	2,692	2,044
Antraceno	0,149	0,150	0,175	0,198	0,151	0,134	0,042	-
Fluoranteno	1,218	1,246	1,045	1,393	0,935	1,112	0,734	0,427
Pireno	1,021	1,058	1,068	1,142	0,779	1,051	0,636	0,591
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,187	0,141	0,159	0,079	0,092	0,082	0,075
Criseno*	0,105	0,100	0,062	0,271	0,080	0,101	0,043	0,070
Benzo(b)Fluoranteno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranteno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,072	0,030	0,031	0,027	0,019	0,026	-
Dibenzo(a,h)Antraceno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,221	0,095	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,056	0,024	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAs	6,944	7,056	7,380	8,831	9,098	10,379	4,255	3,207
Soma dos teores cancerígenos	0,420	0,416	0,257	0,461	0,187	0,213	0,151	0,145

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B=Branco da amostra de aguardente redestilada de cana-de-açúcar

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 7-Envelhecimento de 57 dias:Teores médios de tonéis com 3 minutos de tosta.(2^o-T₃)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	-	-	4,871	2,509	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	3,916	3,954	5,526	3,901	3,994	6,503	4,249	2,806
Antraceno	0,149	0,140	0,210	0,119	0,090	0,112	0,075	-
Fluoranteno	1,218	1,319	1,667	0,920	0,730	0,657	0,437	0,592
Pireno	1,021	1,051	1,355	0,806	0,710	0,657	0,504	0,944
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,181	0,156	0,134	0,067	0,088	0,073	0,056
Criseno*	0,105	0,103	0,110	0,111	0,039	-	-	-
Benzo(b)Fluoranteno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranteno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,071	0,038	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Antraceno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,215	0,155	0,102	0,158	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,055	0,047	0,046	0,046	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,090	9,264	6,139	5,835	12,888	7,846	4,398
Soma dos teores cancerígenos	0,420	0,410	0,351	0,291	0,153	0,088	0,073	0,056

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B=Branco da amostra de aguardente redestilada de cana-de-açúcar

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 8-Envelhecimento de 57 dias:Teores médios de tonéis sem tosta. (2^o-T₀)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	-	-	-	-	-	3,024	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	3,916	3,918	4,340	3,981	2,421	2,393	1,847	1,571
Antraceno	0,149	0,151	0,176	0,148	0,152	0,161	0,122	0,047
Fluoranteno	1,218	1,100	2,617	1,726	1,245	1,787	0,496	0,540
Pireno	1,021	0,594	1,340	1,116	0,979	0,941	0,364	0,298
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,183	0,137	0,113	0,103	0,114	0,078	0,084
Criseno*	0,105	0,099	0,129	0,100	0,116	0,085	0,039	0,089
Benzo(b)Fluoranteno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranteno*	-	-	0,009	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,067	0,071	0,029	0,034	0,033	0,020	-
Dibenzo(a,h)Antraceno*	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,221	0,203	0,134	0,098	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,054	-	-	-	-	-	-
Soma dos teores de HPAS	6,944	6,387	9,017	7,347	5,149	8,538	2,966	2,627
Soma dos teores cancerígenos	0,420	0,403	0,341	0,241	0,254	0,232	0,137	0,173

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B=Branco da amostra de aguardente redestilada de cana-de-açúcar

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 9 - 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₁-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	1,455	1,520	2,281	2,605	3,548	2,354	2,356	2,204	1,964	2,019
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	4,857	6,420	6,899	8,804	7,370	5,975	3,964	3,996	3,774	3,612	3,706
Antraceno	0,271	0,268	0,303	0,549	0,599	0,555	0,537	0,445	0,454	0,279	0,284	0,276
Fluoranteno	2,615	2,704	3,007	3,021	2,577	3,725	2,621	1,936	1,783	1,909	1,860	1,676
Pireno	1,891	1,874	1,900	1,868	2,327	1,450	1,432	1,288	0,917	0,989	0,922	0,989
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,173	0,360	0,617	0,428	0,304	0,161	0,171	0,132	0,135	0,140
Criseno*	0,103	0,104	0,219	0,312	0,558	0,425	0,209	0,141	0,079	0,079	0,084	0,099
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,065	0,267	0,403	0,502	0,421	0,288	0,129	0,069	0,050	0,049	0,064
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,110	0,178	0,210	0,148	0,129	0,058	0,047	0,034	0,034	0,041
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,013	0,382	0,387	1,258	0,320	0,277	0,140	0,118	0,097	0,100	0,114
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,192	0,265	0,461	0,340	0,262	0,071	0,057	0,049	0,040	0,045
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	0,149	1,653	2,191	1,630	1,320	0,189	0,182	0,133	0,123	0,159
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	0,234	0,119	1,325	0,467	0,242	0,221	0,079	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Soma dos teores de HPAs	10,880	10,177	14,811	17,534	23,710	19,883	17,145	11,098	10,308	9,729	9,205	9,328
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,356	1,577	2,024	4,932	2,548	1,711	0,922	0,620	0,441	0,441	0,503

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 10 – 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₁-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	0,000	0,000	0,000	2,059	2,207	2,725	2,200	2,315	2,207	2,171	2,155
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	5,896	7,548	9,336	12,687	9,718	7,373	5,018	3,904	3,978	3,885	3,965
Antraceno	0,271	0,284	0,381	0,440	0,414	0,457	0,380	0,295	0,199	0,205	0,229	0,218
Fluoranteno	2,615	2,709	3,758	4,333	4,399	4,024	3,484	3,683	2,909	2,413	2,381	2,331
Pireno	1,891	1,933	2,930	3,058	2,751	2,267	1,636	1,863	1,681	1,778	1,531	1,650
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,124	0,308	0,816	1,181	0,839	0,651	0,530	0,433	0,395	0,373	0,392
Criseno*	0,103	0,100	0,184	0,439	0,885	0,758	0,578	0,464	0,336	0,286	0,202	0,215
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,067	0,215	0,850	1,247	1,225	1,029	0,527	0,286	0,262	0,226	0,183
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,110	0,284	0,490	0,496	0,347	0,318	0,223	0,176	0,148	0,155
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,106	0,097	0,320	1,543	2,041	1,397	0,475	0,561	0,392	0,382	0,348
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,023	0,054	0,826	0,718	0,663	0,580	0,553	0,342	0,254	0,216	0,236
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,133	1,359	1,990	2,559	2,066	1,659	1,235	0,546	0,431	0,346	0,389
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	0,000	0,536	0,823	0,884	1,551	1,497	0,655	0,206	0,169	<L.Q.	<L.Q.
Soma dos teores de HPAS	10,880	11,402	17,479	23,515	31,816	28,312	23,338	17,816	13,940	12,947	12,092	12,237
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,447	1,504	4,357	6,948	7,573	6,081	3,523	2,385	1,934	1,547	1,529

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

B: Branco da amostra

<L.D. Menor ao limite de detecção

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

|

Apendice 11 - 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₂-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	0,130	0,359	0,197	0,223	0,232	0,178	0,173
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	4,858	7,678	8,997	10,196	7,851	7,283	4,918	4,402	3,556	3,684	3,725
Antraceno	0,271	0,276	0,301	0,366	1,085	0,462	0,456	0,338	0,105	0,119	0,173	0,174
Fluoranteno	2,615	2,717	2,175	2,230	2,082	1,815	1,859	1,978	1,413	1,113	1,265	1,131
Pireno	1,891	1,974	1,984	2,209	1,658	1,608	1,205	1,282	0,946	0,744	0,977	0,868
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,122	0,128	0,162	0,184	0,186	0,147	0,140	0,083	0,045	0,083	0,085
Criseno*	0,103	0,106	0,100	0,107	0,131	0,089	0,074	0,077	0,043	0,025	0,029	<L.Q.
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,075	0,099	0,138	0,088	0,087	0,095	0,079	0,027	0,017	<L.Q.
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,028	0,030	0,043	0,022	0,014	0,010	0,009	0,008	0,013	<L.Q.
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,071	0,083	0,134	0,061	0,062	0,061	0,032	0,027	0,028	0,035
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,045	0,047	0,459	0,030	0,020	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,118	0,130	0,211	0,597	0,274	0,073	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	0,027	0,031	0,034	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,303	12,741	14,572	16,740	12,617	11,639	9,097	7,336	5,897	6,447	6,190
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,361	0,473	0,559	1,122	0,476	0,404	0,383	0,247	0,134	0,170	0,119

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 12- 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₂-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	2,487	4,345	4,420	2,136	2,165	3,083	2,894
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	5,489	7,678	9,288	9,288	8,853	6,894	4,918	3,745	3,684	3,657	3,804
Antraceno	0,271	0,276	0,243	0,452	0,628	0,360	0,224	0,181	0,241	0,160	0,150	0,147
Fluoranteno	2,615	2,707	2,527	2,254	1,954	1,476	1,591	0,905	1,253	1,017	1,011	1,086
Pireno	1,891	1,933	1,761	1,749	1,098	0,976	0,956	0,870	0,904	0,833	0,895	1,001
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,183	0,229	0,195	0,108	0,077	0,085	0,078	0,089	0,094	<L.Q.
Criseno*	0,103	0,104	0,103	0,091	0,111	0,083	0,055	0,044	0,041	0,043	0,041	0,044
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,067	0,109	0,125	0,116	0,102	0,088	0,065	0,063	0,061	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,029	0,026	0,020	0,016	0,018	0,013	0,016	0,016	0,016	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,058	0,071	0,105	0,092	0,080	0,020	0,045	0,043	0,038	0,040
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	0,074	0,162	0,021	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,882	12,764	14,448	13,538	14,554	14,328	11,521	8,523	8,111	8,985	9,016
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,358	0,555	0,705	0,569	0,401	0,318	0,227	0,244	0,251	0,188	0,084

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 13 – 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₃-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	5,714	7,317	7,756	6,154	6,155	4,936	4,501	2,920	2,226	1,982	2,261
Antraceno	0,271	0,276	0,321	0,318	0,211	0,142	0,105	0,096	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoranteno	2,615	2,708	2,440	1,883	1,272	1,003	0,586	0,303	0,311	0,212	0,216	<L.Q.
Pireno	1,891	1,974	1,709	1,637	1,341	1,496	0,312	0,269	0,257	0,212	0,210	<L.Q.
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,152	0,157	0,417	0,328	0,161	0,104	0,054	0,086	0,056	0,056
Criseno*	0,103	0,102	0,102	0,124	0,136	0,138	0,038	0,017	0,020	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,065	0,083	0,097	0,146	0,118	0,086	0,061	0,086	0,061	0,066	<L.D.
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,028	0,033	0,016	0,019	0,014	0,015	0,010	0,005	0,003	0,004	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,015	0,069	0,047	0,025	0,031	0,020	0,014	0,008	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,023	0,046	0,079	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	0,205	0,372	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,880	11,147	12,476	12,484	9,721	9,425	6,258	5,378	3,662	2,802	2,536	2,317
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,356	0,485	0,519	0,743	0,630	0,319	0,207	0,173	0,151	0,126	0,056

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 14 - 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₃-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q	<L.Q	0,992	2,350	1,609	1,682	1,470	1,554	1,542	1,786
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	4,888	9,632	10,356	9,235	9,548	8,761	7,315	3,633	2,879	2,429	2,454
Antraceno	0,271	0,277	0,330	0,378	0,388	0,328	0,315	0,334	0,311	0,232	0,211	<L.Q
Fluoranteno	2,615	2,804	2,839	2,745	2,597	1,863	1,799	1,348	1,283	1,215	1,078	1,205
Pireno	1,891	1,928	1,791	1,776	1,437	1,170	0,807	0,867	0,196	0,068	0,428	0,433
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,122	0,135	0,152	0,175	0,346	0,151	0,089	0,082	0,085	0,094	0,096
Criseno*	0,103	0,102	0,139	0,122	0,110	0,127	0,036	0,037	0,000	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,067	0,064	0,093	0,071	0,063	0,043	0,043	0,062	0,063	0,064	0,062
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,028	0,025	0,017	0,018	0,016	0,020	0,010	0,010	0,013	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,032	0,011	0,010	0,039	0,017	0,025	0,010	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	<L.Q	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,119	<L.Q	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,88	10,37	14,99	15,66	15,03	15,85	13,55	11,76	7,06	6,12	5,86	6,04
Soma dos teores cancerígenos*	0,35	0,36	0,40	0,40	0,38	0,59	0,26	0,21	0,16	0,17	0,17	0,16

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 15 - 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₀-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	4,893	6,154	8,713	12,102	9,713	9,017	5,883	4,748	3,641	3,621	3,858
Antraceno	0,271	0,265	0,368	0,434	0,447	0,458	0,492	0,428	0,149	0,123	0,131	<L.Q.
Fluoranteno	2,615	2,719	2,752	2,770	3,255	4,564	3,758	2,115	1,174	1,767	1,593	1,695
Pireno	1,891	1,873	1,948	2,430	2,194	1,923	1,428	1,353	0,667	1,251	1,084	0,995
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,130	0,232	0,253	0,271	0,276	0,233	0,127	0,119	0,114	0,115	<L.Q.
Criseno*	0,103	0,096	0,146	0,153	0,185	0,176	0,079	0,071	0,061	0,054	0,055	0,043
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,082	0,092	0,176	0,131	0,096	0,041	0,034	0,054	0,054	0,053
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,038	0,046	0,059	0,039	0,034	0,020	0,006	0,006	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,076	0,088	0,143	0,034	0,050	0,040	0,029	0,028	0,028	0,036
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,023	0,253	0,366	0,285	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,131	0,602	1,137	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,239	12,651	16,480	19,124	17,313	15,187	10,077	6,986	7,038	6,681	6,681
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,357	0,828	0,998	1,119	0,655	0,492	0,299	0,249	0,256	0,252	0,132

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 16 - 1º experimento de envelhecimento de 553 dias: Tonel (T₀-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)	72 dias (ug/L)	273 dias (ug/L)	370 dias (ug/L)	553 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	3,335	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	5,630	4,936	13,395	11,499	9,674	7,799	9,553	8,712	4,112	4,356	3,875	4,160
Antraceno	0,271	0,277	0,317	0,301	0,281	0,277	0,291	0,223	0,244	0,225	0,215	<L.Q.
Fluoranteno	2,615	2,718	2,324	1,898	2,535	3,661	3,056	1,919	1,413	1,402	1,325	1,354
Pireno	1,891	1,924	1,591	1,533	1,562	1,289	0,985	1,260	1,068	1,053	1,112	1,091
Benzo(a)Antraceno*	0,115	0,123	0,178	0,138	0,149	0,131	0,107	0,095	0,126	0,120	0,092	0,101
Criseno*	0,103	0,098	0,121	0,111	0,139	0,090	0,090	0,074	0,072	0,061	0,043	0,048
Benzo(b)Fluoranteno*	0,065	0,066	0,085	0,082	0,066	0,068	0,056	0,049	0,045	0,042	0,025	0,034
Benzo(k)Fluoranteno*	0,027	0,027	0,027	0,103	0,145	0,128	0,131	0,107	0,097	0,083	0,047	0,049
Benzo(a)Pireno*	0,014	0,014	0,054	0,049	0,044	0,033	0,027	0,021	0,034	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Dibenzo(a,h)Antraceno*	0,024	0,024	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,126	0,129	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	10,880	10,336	18,092	15,713	17,931	13,475	14,296	12,460	7,212	7,343	6,735	6,836
Soma dos teores cancerígenos*	0,347	0,352	0,464	0,482	0,544	0,450	0,411	0,345	0,374	0,307	0,208	0,232

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 17 – 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₁-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,017	0,328	0,283	0,150
Acenafteno	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,974	7,043	4,610	9,370	5,048	4,816	3,153
Antraceno	0,149	0,150	0,226	0,210	0,236	0,138	0,118	0,102
Fluoranteno	1,218	1,245	1,200	1,284	1,647	1,048	0,809	0,892
Pireno	1,021	1,059	1,046	0,960	1,579	0,931	0,831	0,810
Benzo(a)antraceno*	0,184	0,167	0,149	0,141	0,161	0,076	0,074	0,050
Criseno*	0,105	0,100	0,170	0,124	0,173	0,081	0,076	0,085
Benzo(b)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	0,013	0,022	0,017	0,017	0,010
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,076	0,040	0,047	0,055	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Dibenzo(a,h)antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	0,220	0,228	<L.Q.	<L.Q.	0,092	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	0,059	0,061	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,059	9,875	7,388	17,352	7,667	7,024	5,252
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,404	0,359	0,324	0,412	0,175	0,166	0,145

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 18 – 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₁-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	1,2083	5,2348	3,1743	1,3788	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,9163	3,9483	4,1670	3,1201	4,8821	2,9098	3,2187	2,038
Antraceno	0,1490	0,1521	0,4003	0,2201	0,1561	0,1246	0,0858	0,0898
Fluoranteno	1,2179	1,2784	1,1605	1,4048	1,3190	1,1210	1,3061	1,3202
Pireno	1,0211	1,1038	0,9455	1,0552	0,8642	0,9218	0,8886	0,8493
Benzo(a)Antraceno*	0,1844	0,1912	0,1581	0,1996	0,1910	0,1462	0,2070	0,1573
Criseno*	0,1049	0,1060	0,1635	0,2112	0,1089	0,0866	0,0946	0,0723
Benzo(b)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	0,0336	0,0577	0,0814	0,0838	0,0865	0,0483
Benzo(k)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	0,0272	0,0351	0,0464	0,0449	0,0476	0,0392
Benzo(a)Pireno*	0,0716	0,0647	0,0942	0,1120	0,1236	0,0942	0,1212	0,092
Dibenzo(a,h)Antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.Q.	0,0438	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,2199	0,2311	0,1572	0,1730	0,1691	0,1572	<L.Q.	<L.Q.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,0590	0,0629	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,139	8,515	11,824	11,160	7,069	6,056	4,706
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,425	0,476	0,616	0,595	0,456	0,557	0,409

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 19 - 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₂-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,735	1,446	2,169	<L.Q.	<L.Q.
Acenafteno	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,974	4,146	5,166	7,004	7,618	2,658	2,045
Antraceno	0,149	0,145	0,126	0,173	0,183	0,159	<L.Q.	<L.Q.
Fluoranteno	1,218	1,272	1,044	1,110	1,039	1,178	0,607	0,409
Pireno	1,021	1,032	1,068	0,858	0,843	1,033	0,629	0,489
Benzo(a)antraceno*	0,184	0,186	0,183	0,106	0,082	0,086	0,088	0,0983
Criseno*	0,105	0,100	0,072	0,088	0,084	0,151	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(b)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,067	0,030	0,031	0,027	0,019	0,026	0,022
Dibenzo(a,h)antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	0,220	0,219	0,082	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	0,059	0,054	0,024	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,049	6,776	8,268	10,707	12,412	4,008	3,063
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,407	0,310	0,226	0,193	0,256	0,114	0,120

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 20- 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₂-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,956	5,332	4,638	4,196	3,783	2,725	2,043
Antraceno	0,149	0,156	0,223	0,223	0,119	0,110	0,083	<L.D.
Fluoranteno	1,218	1,219	1,047	1,675	0,832	1,047	0,861	0,445
Pireno	1,021	1,085	1,068	1,426	0,715	1,068	0,643	0,693
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,188	0,099	0,212	0,077	0,099	0,076	0,052
Criseno*	0,105	0,101	0,052	0,454	0,076	0,052	0,043	0,049
Benzo(b)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,077	0,029	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Dibenzo(a,h)Antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	0,220	0,219	0,082	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,059	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,062	7,958	8,629	6,016	6,158	4,432	3,282
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,425	0,180	0,666	0,153	0,151	0,120	0,101

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 21- 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₃-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,871	2,509	<L.Q.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,956	7,089	4,921	4,330	6,674	4,206	2,373
Antraceno	0,149	0,139	0,212	0,180	0,101	0,109	0,075	<L.D.
Fluoranteno	1,218	1,304	1,839	1,013	0,675	0,649	0,446	0,368
Pireno	1,021	0,996	1,209	0,806	0,551	0,500	0,384	0,398
Benzo(a)antraceno*	0,184	0,179	0,165	0,174	0,063	0,088	0,073	0,056
Criseno*	0,105	0,103	0,116	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(b)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,066	<L.Q..	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dibenzo(a,h)antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	0,220	0,216	0,213	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	0,059	0,054	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,013	10,842	7,093	5,720	12,890	7,691	3,195
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,402	0,281	0,174	0,063	0,088	0,073	0,056

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 22- 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₃-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,953	3,963	2,880	3,659	6,333	4,292	3,238
Antraceno	0,149	0,141	0,209	0,057	0,079	0,116	0,075	<L.D.
Fluoranteno	1,218	1,334	1,495	0,827	0,785	0,664	0,429	0,224
Pireno	1,021	1,107	1,501	0,806	0,870	0,814	0,624	0,546
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,183	0,147	0,094	0,071	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Criseno*	0,105	0,103	0,104	0,111	0,039	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(b)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,076	0,038	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.
Dibenzo(a,h)Antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,213	0,098	0,102	0,158	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,057	0,047	0,046	0,046	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	7,167	7,602	4,925	5,707	7,927	5,419	4,008
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,419	0,336	0,252	0,157	0,000	0,000	0.000

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 23 - 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₀-I)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,024	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,940	4,179	3,995	2,261	2,426	1,760	1,938
Antraceno	0,149	0,156	0,176	0,135	0,156	0,158	0,122	0,093
Fluoranteno	1,218	1,087	2,519	1,493	1,245	1,787	0,496	0,583
Pireno	1,021	1,080	1,340	1,116	1,031	0,980	0,371	0,239
Benzo(a)antraceno*	0,184	0,180	0,128	0,118	0,114	0,128	0,082	0,093
Criseno*	0,105	0,102	0,124	0,107	0,135	0,082	<L.Q.	<L.Q.
Benzo(b)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	0,009	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,066	0,066	0,024	0,032	0,036	0,020	0,009
Dibenzo(a,h)antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	0,220	0,219	0,196	0,101	0,114	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	0,059	0,053	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	6,884	8,736	7,088	5,088	8,622	2,850	2,955
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,401	0,326	0,248	0,282	0,246	0,102	0,102

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel

Apendice 24 – 2º experimento de envelhecimento 57 dias: Tonel (T₀-II)

HPAs	B (ug/L)	0 dia (ug/L)	1 dia (ug/L)	2 dias (ug/L)	4 dias (ug/L)	12 dias (ug/L)	26 dias (ug/L)	57 dias (ug/L)
Naftaleno	<L.D.	<L.D.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fluoreno	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	3,916	3,896	4,501	3,968	2,581	2,360	1,935	1,203
Antraceno	0,149	0,146	0,176	0,160	0,149	0,164	<L.D.	<L.D.
Fluoranteno	1,218	1,113	2,716	1,960	1,245	1,787	0,496	0,274
Pireno	1,021	0,108	1,340	1,116	0,927	0,902	0,356	0,402
Benzo(a)Antraceno*	0,184	0,186	0,146	0,108	0,093	0,100	0,074	0,079
Criseno*	0,105	0,096	0,134	0,092	0,098	0,088	0,039	0,043
Benzo(b)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)Fluoranteno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)Pireno*	0,072	0,068	0,076	0,034	0,036	0,030	0,020	0,04
Dibenzo(a,h)Antraceno*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)Perileno	0,220	0,222	0,210	0,167	0,081	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno*	0,059	0,054	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.D.	<L.D.
Soma dos teores de HPAS	6,944	5,890	9,299	7,606	5,209	5,432	2,920	2,188
Soma dos teores cancerígenos*	0,420	0,405	0,356	0,234	0,226	0,218	0,133	0,133

<L.Q. Menor ao limite de quantificação

<L.D. Menor ao limite de detecção

B: Branco da amostra

0 dia: 30 min. após preencher o tonel