

## **AVALIAÇÃO DO TEOR DE METANOL EM CACHAÇAS COMERCIALIZADAS EM MARAU**

**Caroline Mognon, Mônia Stremel Azevedo, Carine Dall Agnol, Maria Tereza  
Friedrich\***

*Laboratório de Cromatografia, Universidade de Passo Fundo*

*\*Email: [friedrich@upf.br](mailto:friedrich@upf.br)*

### **RESUMO**

Segundo o SEBRAE, o agronegócio da cachaça mais que triplicou entre os anos de 1970 e 1999. Com esse aumento na produção e conseqüentemente o aumento na exportação, elevou a cachaça de líquido “marginal”, ao posto de bebida nobre, sendo o terceiro destilado mais consumido no mundo. O metanol é um álcool particularmente indesejável na cachaça, sendo originado da degradação da pectina, que é um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar. Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, em longos períodos de consumo, pode ocasionar cegueira e morte. Este trabalho teve como objetivo avaliar o teor de metanol em marcas comerciais de cachaças brasileiras. O limite estabelecido pela Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, é de quantidade não superior a 20,0 mg/mL, mediante análise cromatográfica gasosa. Foram analisadas 10 amostras, as quais foram injetadas diretamente no cromatógrafo gasoso, sendo analisadas em duplicata. A quantificação do metanol nas amostras foi feita utilizando padronização externa com curva analítica. Os resultados mostraram que todas as amostras analisadas encontram-se dentro da legislação brasileira vigente, de acordo com a Instrução Normativa do Mapa nº 13, estando todas as concentrações dentro do limite permitido. Conclui-se através do presente trabalho que há uma preocupação por parte da indústria de colocar ao consumidor um produto que atende a legislação vigente quanto a presença de metanol.

Palavras-chave: álcool metílico, cachaça, GC-FID

### **1 INTRODUÇÃO**

Segundo o SEBRAE, o agronegócio da cachaça mais que triplicou entre os anos de 1970 e 1999, partindo de uma produção de 418 milhões de litros para 1,5 bilhões de litros anuais. Com um aumento significativo na produção de litros anuais da cachaça brasileira, a

exportação passou de US\$ 7,3 milhões em 1999, para US\$ 8,7 milhões em 2001. Atualmente, existem mais de cinco mil marcas registradas no mercado que exportam um volume de 20 milhões litros ano. Com esse aumento na produção e conseqüentemente o aumento na exportação, elevou a cachaça de líquido “marginal”, ao posto de bebida nobre, sendo o terceiro destilado mais consumido no mundo (JUNIOR, 2006).

Segundo a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, cachaça é a denominação típica e exclusiva da Aguardente de Cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose (Brasil, 2005, IN N°13).

O metanol é um é um álcool particularmente indesejável na cachaça, sendo originado da degradação da pectina, que é um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar. A pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de fermentação. No organismo, o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a CO<sub>2</sub>, provocando uma acidose grave (diminuição do pH sanguíneo), afetando o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até a morte. Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, em longos períodos de consumo, pode ocasionar cegueira e morte (SILVA, 2009).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de metanol em marcas comerciais de cachaças brasileiras. O limite máximo de metanol estabelecido pela Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, é de quantidade não superior a 20,0 mg/100 mL de metanol em álcool anidro, mediante análise cromatográfica gasosa.

## **2 DESENVOLVIMENTO**

### **2.1 Material e métodos**

#### **2.1.1 Equipamentos e materiais**

- Balança analítica, marca Celtac, modelo FA2104N;
- Cromatógrafo Gasoso, marca Varian, modelo CG Varian Star 3400 CX;

- Coluna Cromatográfica capilar da marca Perkin Elmer, fase estacionária 100% polietilenoglicol, (PE-WAX) com 30m de comprimento, 25 $\mu$ m o tamanho do potro e 0,25mm de diâmetro interno;
- Reagentes utilizados: etanol isento de metanol, marca Merck, metanol pa, marca Vetec, água Mili Q<sup>®</sup>.

### 2.1.2 Preparo da curva analítica

Preparou-se sete soluções analíticas de metanol em água e etanol (60:40) nas seguintes concentrações: 0,005, 0,010, 0,015, 0,020, 0,025, 0,050 e 0,075 mL 100 mL<sup>-1</sup> de metanol.

### 2.1.3 Condições cromatográficas utilizadas

Gás de arraste hidrogênio, na vazão de 1mL min<sup>-1</sup>, programação de aquecimento da coluna: 35 °C (10min), 5 °C min<sup>-1</sup> até 110 °C (0 min) 13 °C min<sup>-1</sup> até 190 °C (2 min); a temperatura do Injetor 250 °C, detector FID na temperatura de 300 °C e volume injetado de amostra de 1 $\mu$ L.

### 2.1.4. Aquisição das amostras

As amostras foram compradas no comércio de Marau buscando adquirir todas as marcas disponíveis no mercado local. Foram adquiridas amostras das marcas: Belinha, Garoa, Jamel, Martelinho, Ninon, Pipa Velha, Trago-Fino, Velho Barreiro, 7 Campos de Piracicaba e 51.

### 2.1.5 Determinação do metanol

O desenvolvimento do procedimento analítico, bem como a validação do método, foram realizados no Laboratório de Cromatografia do CEPA/UPF. O método utilizado foi o estabelecido pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento através da Instrução Normativa n<sup>o</sup> 13.

As amostras de cachaça foram injetadas diretamente no cromatógrafo gasoso, sendo analisadas em duplicata.

A quantificação do metanol nas amostras foi feita utilizando padronização externa com curva analítica.

## 2.2 Resultados e discussão

### 2.2.1 Curva analítica

Os resultados obtidos da curva analítica, para a qual foram preparados pontos com adição de metanol na faixa de 0,005 a 0,075 mL 100 mL<sup>-1</sup> em água, estão no gráfico a seguir.

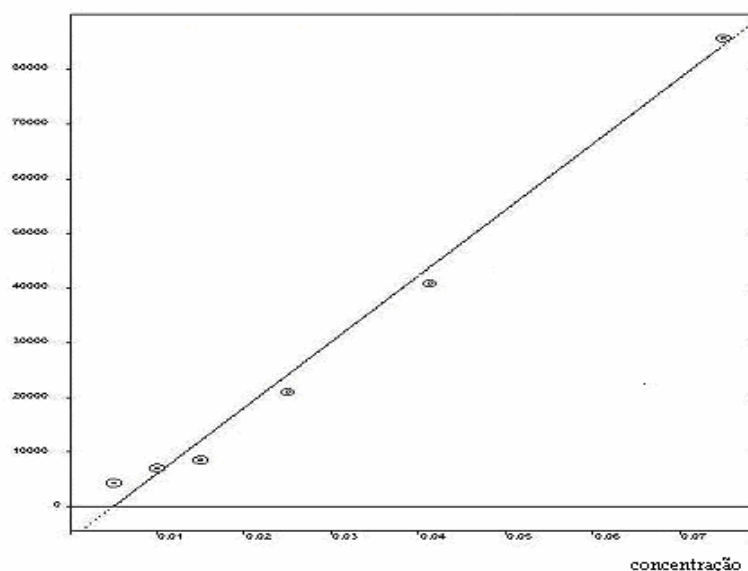


Figura 1 – Curva de analítica das soluções padrão de metanol

A partir dos resultados é possível verificar há correlação entre a concentração dos pontos da curva e a área do pico correspondente, tendo em vista o valor  $R^2 = 0,990799$ .

### 2.2.2 Cromatograma

As análises cromatográficas mostraram que o pico do metanol é eluído no tempo de 2,833 min apresentando boa resolução em relação ao pico do etanol que foi eluído no tempo de 4,065 min.

Abaixo o cromatograma da solução padrão de concentração 0,025 mL 100 mL<sup>-1</sup>:

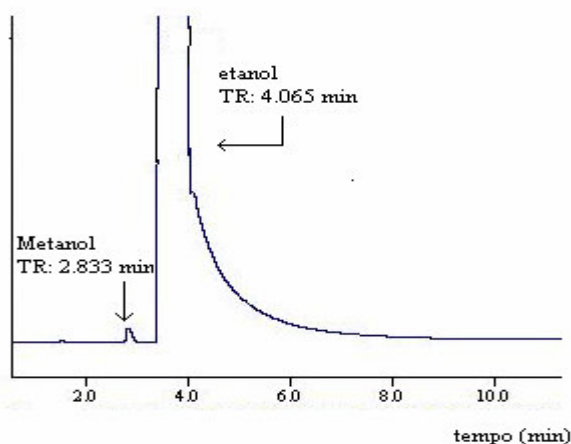


Figura 2 – Cromatograma da solução padrão de metanol de concentração de 0,025 mL 100 mL<sup>-1</sup>

### 2.2.3 Resultado das amostras analisadas

Foram analisadas 10 amostras, todas em duplicata e os resultados estão na tabela abaixo.

Tabela 1- Resultados das amostras analisadas \*

Amostra	Metanol (mL 100 mL <sup>-1</sup> )	Metanol (mg 100 mL <sup>-1</sup> )	Metanol em álcool anidro (mg 100 mL <sup>-1</sup> )
1	0,0089	0,007	0,018
2	0,0067	0,005	0,013
3	0,0065	0,005	0,013
4	0,0074	0,006	0,015
5	0,0083	0,007	0,016
6	0,0087	0,007	0,017
7	0,0070	0,006	0,014
8	0,0070	0,006	0,014
9	0,0061	0,005	0,012
10	0,0066	0,005	0,013

\* média da duplicata

Em função de que a legislação estabelece que o limite máximo permitido é de 20 mg por 100 ml de metanol em álcool anidro, foram calculados os resultados nestas condições, conforme tabela 1.

Os resultados mostram que todas as amostras analisadas encontram-se dentro do limite máximo de metanol permitido pela legislação. Pode-se observar ainda que os valores encontrados nas amostras analisadas estão bem abaixo do permitido o que evidencia uma preocupação com a qualidade dos produtos comercializados. A quantidade mínima de metanol encontrado em uma amostra foi de 0,0012 mg 100 ml<sup>-1</sup> de álcool anidro e a quantidade máxima foi de 0,0018 mg 100 ml<sup>-1</sup> de álcool anidro.

### 3 CONCLUSÃO

Conclui-se através do presente trabalho que há uma preocupação por parte da indústria de colocar ao consumidor um produto que atende a legislação vigente quanto a presença de metanol. A cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama se mostrou um método rápido, adequado e sensível para determinação deste constituinte prejudicial à saúde.

### REFERÊNCIAS

BRASIL. **Instrução Normativa n° 13**. Brasília: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 2005.

JUNIOR, Stanislaw Bogusz; KETZER, Daiane Cristina Mertins; GUBERT, Raquel; ANDRADES, Lucieli; GOBO, Anagilda Bacarin: Composição química da cachaça produzida na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 26, n. 4, out./dez. 2006.

SILVA, L.M.F; PORTELA, A. L. O; ARAÚJO, A. D. A. **Determinação do teor de álcool metílico (metanol) em amostras de cachaças vendidas na região norte do Ceará**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/4/4-628-696.htm>>. Acesso em: 13 mar. 2009.