

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CAMPUS CAMPO MOURÃO – PARANÁ

Luana da Costa Matoso

MÉTODO CRIOSCÓPICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ETANOL EM
BEBIDAS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2013

Luana da Costa Matoso

**MÉTODO CRIOSCÓPICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ETANOL EM
BEBIDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão, como requisito para a obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo.

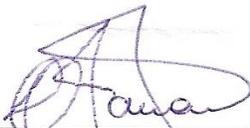
**CAMPO MOURÃO
2013**

TERMO DE APROVAÇÃO

MÉTODO CRIOSCÓPICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ETANOL EM BEBIDAS

Luana da Costa Matoso

Este trabalho foi apresentado às 08:00 do dia 02 de outubro de 2013 como requisito para obtenção do título de graduação do curso superior de Tecnologia em Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi avaliado pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO**.



Membro 1 – Profº Dr. Augusto Tanamati
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-CM)
Coordenação de Tecnologia e Engenharia de Alimentos



Membro 2 – Profº Dr. Miguel Angel A. Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-CM)
Coordenação de Tecnologia e Engenharia de Alimentos



Orientador(a) – Profº Dr. Manuel S. V. Plata Oviedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-CM)
Coordenação de Tecnologia e Engenharia de Alimentos

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminho nas horas incertas e coragem para realizar este trabalho.

À minha família pelo apoio e compreensão.

Ao professor Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo pela orientação, ensinamentos, dedicação, amizade e pela oportunidade para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

MATOSO, LUANA DA COSTA. **Método Crioscópico Para Quantificação de Etanol em Bebidas**. 2013. 26 Folhas. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2013.

A produção de bebidas alcoólicas, como vinhos, cervejas, bebidas fermentadas compõem uma significativa parte da atual indústria de alimentos. Um meio para a determinação do grau alcoólico é através da densidade em relação à água (densidade relativa). Os picnômetros e densímetros são os mais utilizados na determinação da densidade, por serem considerados exatos. Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre os métodos já existentes e o método proposto crioscopia comparando os resultados com o método oficial picnômetro. As bebidas avaliadas foram: cachaças, vodkas, cervejas e vinhos. Os valores médios encontrados da graduação alcoólica com a crioscopia foram: cachaças (39,97%, 37,84% e 39,40 % v/v), Vodkas (40,21% e 37,56 % v/v), cervejas (4,39%, 4,27% e 6,24 % v/v) e vinhos (12,10%, 11,26% e 10,35 % v/v). Os valores médios encontrados da graduação alcoólica com método oficial picnômetro foram: cachaças (39,34%, 29,75% e 38,93 % v/v), Vodkas (40,06% e 37,83 % v/v), cervejas (4,50%, 4,70% e 3,40 % v/v) e vinhos (9,63%, 10,63% e 7,83 % v/v). O método alternativo é eficiente para bebidas destiladas, tendo obtido bons resultados quando comparado ao dos rótulos e ao método oficial (picnômetro). Para as bebidas fermentadas o método não foi eficiente precisando-se de uma bidestilação para este tipo bebida, para eliminação de impurezas que possam interferir na diminuição do ponto de congelamento.

Palavras-chave: Teor de etanol. Crioscopia. Refratômetro. Densímetro. Picnômetro

ABSTRACT

MATOSO, LUANA DA COSTA. **Cryoscopic Method For Quantification of Ethanol in Beverages**. 2013. 26 Folhas. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2013.

The production of alcoholic beverages such as wines, beers, fermented beverages make up a significant part of the current food industry. A means for determining the alcoholic strength is by density relative to water (relative density). The pycnometers and hydrometers are the most used in the determination of density, to be considered accurate. In this study the concentration of ethanol by a method proposed freezing point, comparing the results with the official method pycnomete. The drinks were: cachaça, vodka, beers and wines. The average values of the alcoholic strength of the freezing point were cachaça (39,34%, 37,84% e 39,40 % v/v), Vodkas (40,21% e 37,56 % v/v), beer (4,39%, 4,27% e 6,24 % v/v) and wine (12,10%, 11,26% e 10,35 % v/v). The average values of the alcoholic strength of the official method pycnometer were cachaça (39,34%, 29,75% and 38,93% v / v), Vodkas (40,06% and 37,83% v / v), beers (4,50%, 4,70% and 3,40% v / v), and wines (9,63%, 10,63% and 7,83% v / v). The alternative method is efficient for hard liquor, obtaining good results when compared to the labels and the official method (pycnometer). For fermented beverages method was not effective is a need for such beverage bi-distillation ha to eliminate impurities that may interfere with decreased freezing point.

Keywords: Ethanol content. Freezing point. Refractometer. Hydrometer. picnometer

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. Bebidas alcóolicas.....	13
3.2. Etanol.....	13
3.3. Destilação.....	13
3.4. Abaixamento da temperatura de congelamento (Crioscopia)	14
3.5. Métodos de determinação de etanol em bebidas.....	14
3.5.1 Picnômetria	14
3.5.2 Refratometria	15
3.5.3 Densímetro.....	15
4. METODOLOGIAS.....	17
4.1. Material	17
4.2. Métodos.....	17
4.2.1. Destilação.....	17
4.3. Determinação de teor alcóolico.....	17
4.3.1. Método do picnômetro	17
4.3.2. Densidade relativa a 20°C com densímetro de leitura direta	18
4.3.3. Método por refratometria	18
4.3.4. Método da Crioscopia	18
4.4. Análises estatísticas.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
6. CONCLUSÕES	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

1. INTRODUÇÃO

O etanol é conhecido desde a antiguidade como componente da cerveja dos egípcios ou do vinho dos povos da Mesopotâmia e da Grécia. A produção de bebidas alcoólicas, como vinhos, cervejas, bebidas fermentadas compõem uma significativa parte da atual indústria de alimentos (ODNICKI, 2007).

As bebidas alcoólicas podem ser produzidas por fermentação e fermentação seguida de destilação. As bebidas destiladas têm um grau alcoólico mais elevado acima de 40° GL já as fermentadas possuem um baixo teor alcoólico como a cerveja. Sendo que o teor alcoólico varia de acordo com o tipo de bebida e marca comercial (GOMES; DUARTE, 2005).

Um meio para a determinação do grau alcoólico é através da densidade em relação à água (densidade relativa). Bebidas fermentadas ou de mistura, como o licor, devem ser destiladas e a densidade é medida a partir do destilado (ZENEON; PASCUET; TIGLEA, 2008). A densidade de líquidos pode ser realizada por medidas da massa do líquido que ocupa um volume conhecido (método do picnômetro) e por métodos de flutuação (BRAGA, 2007).

Os picnômetros e densímetros são os mais utilizados na determinação da densidade, por serem considerados exatos. Os picnômetros demonstram resultados precisos e são montados e graduados de modo a propiciar a pesagem de volumes exatamente iguais de líquidos, a uma dada temperatura. Da relação destes pesos e volumes resulta a densidade dos mesmos à temperatura da determinação. Usando água como líquido de referência, tem-se a densidade relativa à água ou peso específico (ZENEON; PASCUET; TIGLEA, 2008).

Outro processo que pode se aplicar para quantificar o teor alcoólico é pela técnica da refratometria, onde se determina o valor do índice de refração de materiais, neste caso da mistura etanol/água. O índice de refração de um meio material é um parâmetro físico, pois define as suas características ópticas intrínsecas (RIBEIRO, 2010).

Sabendo que já existem estas técnicas para quantificação de etanol em bebidas foi realizado um estudo comparativo entre os métodos já existentes e o método proposto crioscopia que consiste no abaixamento da temperatura de congelamento de um líquido, por meio da adição de um soluto.

O abaixamento crioscópico de um solvente ocorre porque o seu potencial químico na solução é menor que o do líquido puro, enquanto que o da fase sólida (se ela for constituída somente do solvente puro) permanece o mesmo. Então, o equilíbrio que se estabelece entre as duas fases (solução e sólida) ocorre em temperatura menor do que aquela para o solvente puro (SANTOS et al., 2002).

O presente trabalho tem por objetivo quantificar o etanol de bebidas fermentadas e destiladas pelo método da crioscopia que tem como fundamento descenso do ponto de congelamento de um solvente (água) causado por um soluto (etanol).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Quantificar o teor de etanol em bebidas fermentadas (cervejas e vinhos) e destiladas (cachaças, cachaças adoçadas e vodkas) pelo método da crioscopia e comparar com outros métodos.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar teor alcoólico pelo método do picnômetro;
- Determinar teor alcoólico pelo método do refratômetro;
- Determinar teor alcoólico pelo método do densímetro.
- Determinar o teor alcoólico pelo método da crioscopia
- Comparar os resultados do método proposto com dos métodos oficiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Bebidas alcóolicas

Conforme a legislação brasileira, decreto lei n 3.510, 16 de junho de 2000, a bebida é definida como um produto refrescante, aperitivo ou estimulante, destinada à ingestão humana no estado líquido, sem finalidade medicamentosa e contendo mais de 0,5 GL de álcool etílico (CARVALHO et al., 2010).

Considerando as formas de elaboração as bebidas alcóolicas se encontram divididas em dois grandes grupos: fermentadas e fermento- destiladas (LIMA; FILHO, 2010).

Bebidas alcoólicas fermentadas e destiladas são bebidas fortemente alcoólicas com o teor de álcool de 18 a 54°GL. Passam primeiramente por um processo fermentativo, depois por destilação. Pode ser adicionada a estas bebidas substâncias aromáticas antes da fermentação ou depois do processo de destilação (CARVALHO et al., 2010).

3.2. Etanol

É um líquido incolor, de odor aromático, de sabor ardente e por ser muito higroscópico retira a umidade das mucosas. É bem conhecido o uso humano do etanol na forma de bebidas como cervejas, vinhos, licores, destilados e derivados (ZARPELON, 2013).

Após a água, o álcool é o solvente mais popular, além de exercer a matéria-prima de maior uso no laboratório e na indústria química. Obtém-se o etanol por três maneiras gerais: por via destilatória, por via sintética e por via fermentativa, que é a mais importante no Brasil. Na biossíntese do etanol são empregadas linhagens selecionadas de *Saccharomyces cerevisiae*, que realizam a fermentação alcoólica, a partir de um carboidrato fermentável (ODNICKI, 2007).

A fermentação para produção de etanol envolve 12 reações em seqüência ordenada e consiste, em síntese, na transformação do açúcar (ou cereais, como a cevada e o malte) em álcool e gás carbônico, sob a ação das leveduras. A determinação de etanol é crítica para o controle de qualidade de bebidas (REIS, 2006).

3.3. Destilação

De acordo com Crispim et al., (2004) os registros da história da destilação remontam a 3.500 anos a.C., sendo que a fabricação de perfumes e cosméticos era conhecida e a destilação servia para elaboração destes preparados. Foi nos meados do século XII, que as bebidas destiladas passaram definitivamente a fazer parte do hábito das pessoas. A partir desta data, a evolução do processo de destilação foi crescente, bem como o consumo de bebidas.

A destilação é a técnica de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las: basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si (COPPERS, 2013).

3.4. Abaixamento da temperatura de congelamento (Crioscopia)

O índice crioscópico é um dos parâmetros analíticos utilizados para determinar a qualidade do leite, tanto “in natura”, como industrializado. É proporcional ao extrato seco (matéria seca) do leite, mais especificamente em relação à presença de lactose e cloretos (TRONCO, 2003).

Crioscopia é geralmente definida como o ramo da ciência que estuda as soluções fundadas sobre a determinação dos seus correspondentes pontos de congelamento (REIF-ACHERMAN, 2009).

O abaixamento crioscópico, do solvente ocorre porque o seu potencial químico na solução é menor que o do líquido puro, enquanto que o da fase sólida (se ela for constituída somente do solvente puro) permanece o mesmo. (SANTOS et al., 2002). A depressão do ponto de congelamento das soluções diluídas é uma função das propriedades do solvente e concentração do soluto (BECCHI, 2003).

3.5. Métodos de determinação de etanol em bebidas

3.5.1 Picnometria

Picnometria é principal método de medição de densidade absoluta. Esse método consiste na determinação de massa e volume de substâncias líquidas e sólidas. Geralmente a densidade de líquidos é determinada através de picnômetros. Esse método consiste na determinação do peso de um volume conhecido do líquido em um picnômetro, cujo volume seja calibrado em termos de

peso da água pura no mesmo picnômetro. A partir deste valor obtêm-se a % de álcool por volume (SANTOS et al., 2009).

O método da picnometria é bastante utilizado, e também o método oficial designado pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Quando o mais importante é a rapidez, mas sempre se deve estar atento à temperatura, pois qualquer variação desta pode-se afetar a medida de densidade, que decresce cerca de 0,03 % por °C de aumento de temperatura (REIS, 2006).

O picnômetro é um recipiente de vidro com tampa esmerilhada, vazada por tubo capilar, que permite seu completo enchimento com líquidos. A capacidade volumétrica do instrumento é facilmente determinável pela pesagem de um líquido tomado como padrão de densidade, na temperatura de operação (SANTOS et al., 2009).

O mesmo é calibrado em relação à massa da água pura a 20 °C. Da relação destas massas e volumes resulta a densidade relativa à água.

3.5.2 Refratometria

Um método físico é o da refratometria, onde o índice de refração de uma solução varia regularmente com a concentração do soluto. Sendo assim, a composição da solução pode ser estimada através de seu índice de refração por comparação com tabelas de referência, sendo o refratômetro Abbe o mais comum e mais usado (REIS, 2006).

O índice de refração do álcool é diferente de água, por isso pode ser utilizado como um indicador do teor de álcool. É um dos métodos mais rápidos, tendo apenas alguns minutos (BRAGA, 2009).

Matematicamente, o índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz através do meio em questão. O índice de refração está relacionada com a estrutura física do meio através do qual a luz passa. Por esta razão, o índice de refração é uma característica de substâncias que podem ser utilizadas na identificação de amostras desconhecidas (YODER, 2012).

3.5.3 Densímetro

Através da densidade é possível, relacionar as massas de um corpo com o seu volume. O alcoômetro centesimal é um densímetro e se destina à determinação do grau alcoólico das misturas de água e etanol, indicando somente a concentração do etanol em volume e é expresso pela sua unidade de medida, grau Gay-Lussac - G.L. (BRASIL, 2010).

O instrumento é um densímetro especial que indica o número do volume de álcool etílico contido em 100 volumes de uma mistura, feita exclusivamente de álcool etílico e água que normalmente se encontra calibrado a 20°C (JUNIOR, 2010). As diferentes escalas usadas pelos densímetros podem dar a leitura direta da densidade ou em graus de uma escala arbitrária como Gay-Lussac (alcoômetro), na qual os graus referem-se à percentagem em volume de álcool em água (REIS, 2006).

Se a temperatura durante o ensaio, for inferior ou superior a 20°C torna-se necessário corrigir a temperatura da mistura para 20 °C (BRASIL, 2010).

4. METODOLOGIAS

4.1. Material

As amostras de bebidas foram adquiridas em estabelecimentos comerciais na cidade de Ubitatã- Paraná. Foram analisadas quatro diferentes marcas de cachaças, vodkas, cervejas e vinho.

4.2. Métodos

4.2.1. Destilação

Foi montado um destilador simples (Figura 01) para a destilação das bebidas alcoólicas. Em um erlenmeyer adicionou-se 100 mL da bebida e conectou-se ao sistema de refrigeração. Foram recolhidos 90 mL de destilado e transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e completou o volume com água destilada. A destilação de cada bebida foi realizada em triplicata.

As análises foram realizadas logo após a coleta do destilado.

Figura 01-Destilador Simples



4.3. Determinação de teor alcóolico

4.3.1. Método do picnômetro

O método com picnômetro consiste na medida da massa de um volume conhecido de líquido num recipiente denominado picnômetro. O mesmo é calibrado

em relação à massa da água pura a 20 °C. Da relação destas massas e volumes resulta a densidade relativa à água.

Os picnômetros foram lavados e enxaguados com álcool, depois secado naturalmente. Foram cheio com água a 20°C e pesado. Logo após procedeu da mesma forma com a amostra (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008). A graduação alcoólica do destilado alcoólico foi a 20°C utilizando uma tabela referente à conversão de densidade em porcentagem de álcool em volume. O resultado expresso em % de álcool em volume.

4.3.2. Densidade relativa a 20°C com densímetro de leitura direta

Os valores correspondentes ao teor alcóolico foram efetuados através da leitura direta em um alcoômetro de Gay-Lussac. (Os graus Gay-Lussac referem-se à porcentagem em volume de álcool em água). O destilado foi transferido para uma proveta de 100 mL a 20°C e depois inserido o densímetro para a realização da leitura direta (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008).

4.3.3. Método por Refratometria

Refratômetro de Abbé, com escala graduada de Brix foi utilizado na análise de refratometria.

O refratômetro foi ajustado com água a 20°C. Transferiu-se 3 a 4 gotas do destilado para o prisma do refratômetro cuja sua temperatura estava a 20°C, e posterior realizou-se a leitura direta da escala. A conversão da leitura da escala foi calculada com o auxílio de uma curva que relaciona o índice de refração com o teor de etanol de diversas soluções alcoólicas

No caso de bebidas com o grau alcóolico acima de 30°C foi necessária uma diluição de cinco vezes. Transferiu-se 2 mL do destilado e completou-se para um balão de 10 mL com água destilada (MUCHTARIDI; NUGRAHA; RESMI, 2005)

4.3.4. Método da Crioscopia

Os teores alcoólicos das bebidas foram determinados pela técnica de crioscopia (PLATA-OVIEDO, 2009). Inicialmente 100 mL da bebida previamente descarbonatada (caso cervejas) foram destilados até completar um volume aproximado de 90 mL. A seguir o destilado foi aferido com água destilada a 100 mL usando um balão volumétrico de 100 mL. Para a determinação do ponto de congelamento 10 mL do destilado são diluídos até um volume final de 25 mL. Neste

caso o fator de diluição de amostra será de cinco. Os pontos de congelamento da amostra diluída são determinados em aparelho Crioscópio MC 5400.

Os teores alcoólicos das bebidas foram quantificados através da equação da curva (Eq. 1) de calibração que relaciona o teor de etanol (%v/v) com o descenso no ponto de congelamento.

$$\text{(Eq. 1) \%Etanol (v/v) = [(2,944467 x } \Delta t \text{ } ^\circ\text{H) + 0,021435]} \times \text{fator de diluição } r^2=0,9989$$

Onde: $\Delta t^\circ\text{H}$ = diminuição do ponto de congelamento

4.4. Análises estatísticas

Os dados obtidos foram analisados através de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para a comparação das médias entre os tratamentos, utilizando-se um nível de significância de 5% e para a análise dos dados foi utilizado o programa ASSISTAT versão 2.7 beta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cervejas

Os resultados de determinação do teor de etanol (GL) das amostras das cervejas se encontram na Tabela 1. Os teores de etanol (% v/v) das cervejas comerciais A, B e C informado pelos fabricantes são: 4,5 % (v/v), 4,6 % (v/v) e 4,7 % (v/v).

Tabela 1. Resultados dos teores alcoólicos das cervejas

Método	Cerveja A	Cerveja B	Cerveja C
Crioscopia	4,39 ^a ± 0,05	4,27 ^a ± 0,12	6,24 ^a ± 0,09
Densímetro	4,33 ^a ± 0,05	4,00 ^b ± 0,00	5,00 ^b ± 0,00
Refratômetro	4,27 ^a ± 0,21	4,70 ^c ± 0,00	4,70 ^c ± 0,00
Picnômetro	4,50 ^a ± 0,10	4,70 ^c ± 0,00	3,40 ^d ± 0,30

As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Os valores obtidos para o teor alcoólico das cervejas variaram de 4,00 a 6,24 % (v/v). Os resultados da crioscopia 4,39 % (v/v) e da picnometria 4,50 % (v/v) foram os que mais se aproximaram ao teor alcoólico declarado no rótulo da cerveja. Na bebida B os métodos, refratometria, e picnometria apresentaram teores de 4,70 e 4,70 % (v/v), respectivamente não diferindo entre si ($p > 0,05$). Por outro lado, o método do densímetro resultou em valor de teor de etanol de 4,00 % (v/v) de etanol e a crioscopia um teor de 4,27 % (v/v).

Os métodos analisados para quantificar o teor de etanol da amostra da cerveja C, diferenciaram-se estatisticamente entre si ($p > 0,05$). Sendo os métodos do densímetro e refratômetro os que mais se aproximaram do valor nominal de etanol; o método da crioscopia resultou em valores elevados 6,24 % (v/v) e do picnômetro considerado oficial em um baixo valor. 3,40 % (v/v).

Fazendo uma análise global e tomando como parâmetro de referência o teor alcoólico declarados nas três cervejas o método do refratômetro foi o que ficou mais próximo do teor alcoólico das três bebidas, a seguir situam-se os métodos de picnômetro e crioscopia com resultados próximos aos declarados em duas bebidas. Estes resultados demonstram que a metodologia proposta (crioscopia) não é viável para este tipo de bebida. Devido a cerveja ser uma bebida fermentada uma única destilação induz a erros na quantificação de teor de etanol, por isso recomendam-se a bidestilação para obter álcool puro.

Vinhos

Os resultados de determinação do teor de etanol (GL) das amostras de vinhos se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos teores alcoólicos dos vinhos

Método	Vinho A	Vinho B	Vinho C
Crioscopia	12,10 ^b ± 0,29	11,26 ^{ab} ± 1,01	10,35 ^b ± 0,16
Densímetro	9,00 ^a ± 0,00	9,66 ^b ± 0,58	8,66 ^c ± 0,58
Refratômetro	9,15 ^a ± 0,13	12,64 ^a ± 0,00	12,93 ^a ± 0,51
Picnômetro	9,63 ^c ± 0,45	10,63 ^b ± 0,86	7,83 ^c ± 0,29

As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Segundo o fabricante o vinho A apresenta teor alcoólico de 10% (v/v). Dos métodos usados para verificar o teor alcoólico o picnômetro é considerado um método oficial, foi o que mais se aproximou 9,63 % (v/v) do valor declarado no rótulo. O método do densímetro resultou 9,00 % (v/v) não diferindo do método da refratometria 9,15 % (v/v) Por outro lado o método da crioscopia resultou em um teor elevado de etanol 12,10 % (v/v).

O vinho B declarou teor alcóólico de 10 % (v/v). O método crioscópico resultou em teor de 11,26 % (v/v), já o picnômetro apresentou teor de 10,63 % (v/v) não diferenciando do densímetro que obteve um teor de 9,66 % (v/v). O método refratômetro obteve teor 12,64 % (v/v) não se diferenciando do método proposto a crioscopia ($p > 0,05$). A análise do teor alcoólico através da densidade, picnometria e crioscopia foram que mais se aproximaram com os valores designados nos rótulos das amostras. Em relação à refratometria não são coerentes com o rótulo. Nesta metodologia sempre se deve estar atento à temperatura, pois qualquer variação desta pode-se afetar a medida.

A análise da amostra do vinho C (8% v/v declarado no rótulo) pelos métodos do densímetro e picnometria resultou em teores de etanol, respectivamente de 8,66 e 7,83 % (v/v) que não diferiram entre si ($p > 0,05$) e próximos ao valor declarado no rótulo. Os métodos de crioscopia e de refratometria sobre estimaram o teor de etanol com valores de 10,35 e 12,93 % (v/v).

Estes resultados demonstram que a metodologia proposta (crioscopia) não é viável para este tipo de bebida. Devido o vinho ser uma bebida fermentada uma única destilação induz a erros na quantificação de teor de etanol, por isso recomendam-se a bidestilação para obter álcool puro.

Cachaças

Os resultados de determinação do teor de etanol (GL) das amostras de cachaças se encontram na Tabela 3.

Tabela 3- resultados dos teores alcoólicos das cachaças

Método	Cachaça A	Cachaça B	Cachaça C
Crioscopia	39,34 ^a ± 0,21	37,84 ^a ± 0,96	39,40 ^a ± 0,63
Densímetro	38,33 ^{ab} ± 0,58	34,00 ^b ± 0,00	37,00 ^a ± 0,00
Refratômetro	36,59 ^b ± 0,24	36,73 ^a ± 0,00	39,67 ^a ± 2,55
Picnômetro	39,97 ^a ± 0,07	29,75 ^c ± 0,87	38,93 ^a ± 2,73

As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não difere estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

O teor alcóolico declarado da cachaça A é de 39 % (v/v). Dos métodos utilizados para verificar o teor alcóolico a crioscopia foi a que mais se aproximou (39,34 % v/v) do valor declarado no rótulo, porém não se diferenciando do método oficial picnômetro 39,97 % (v/v). Por outro lado os métodos de densímetro e refratometria resultaram em teores menores de etanol, respectivamente 38,33 e 36,59 % (v/v) que não diferiram entre si ($p > 0,05$).

Na cachaça B das quatro metodologias aplicadas apenas o método da crioscopia resultou em valor de teor alcóolico (37,84 % v/v) bem próximo ao declarado no rótulo (38%v/v). Não diferenciando crioscopia e refratometria, 37,84 e 36,73 % (v/v) ($p > 0,05$), enquanto os métodos do densímetro e picnômetro considerado oficiais resultaram em baixos teores alcóolicos respectivamente (34,00 e 29,75 % v/v).

Com relação à bebida C o fabricante rotulou 39 % (v/v) de etanol, os métodos analisados não diferenciaram entre si ($p > 0,05$), e os teores alcóolicos determinados pelos métodos crioscopia (39,40 % v/v), refratômetro (39,67 % v/v) e picnômetro (38,93 % v/v) foram bem próximos ao determinado do rótulo.

Vodka

Os resultados de determinação do teor de etanol (GL) das amostras de vodkas se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos teores alcoólicos das vodkas

Método	Vodka A	Vodka B
Crioscopia	40,21 ^b ± 1,17	37,56 ^b ± 0,52
Densímetro	38,33 ^c ± 0,58	38,00 ^b ± 0,00
Refratômetro	45,70 ^a ± 0,25	45,56 ^a ± 0,00
Picnômetro	40,06 ^{bc} ± 0,29	37,83 ^b ± 0,50

As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não difere estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

A vodka A informou no seu rótulo que seu teor alcóolico é de 37% v/v. Dentre os métodos analisados o que mais se aproximou do rótulo foi o densímetro com valor de 38,33 % (v/v). Os métodos de crioscopia e picnômetro resultaram em teores alcóolico um pouco acima do declarado respectivamente 40,21 % e 40,06 % (v/v) não diferenciaram entre si ($p > 0,05$). Já refratometria se diferenciou de todos os métodos resultando em um valor muito acima do declarado no rótulo com 45,70 % (v/v).

Na bebida B verificou-se que os métodos crioscopia, picnometria e densímetro (37,56%, 37,83% e 38,00% v/v), foram próximos com o rótulo 37 % (v/v) e diferiram entre si ($p > 0,05$). Apesar do método do refratômetro ser de fácil aplicação e também ser considerado um método oficial, não se coincidiu com os teores de etanol obtidos pelas outras metodologias aplicadas, obtendo um teor de 45,56 % (v/v). O sistema proposto apresentou desempenho equivalente a metodologia oficial picnometria.

6. CONCLUSÕES

Em bebidas destiladas (cachaças e vodkas) o método crioscópico acertou nas concentrações de etanol declarado no rótulo em quatro das cinco amostras analisadas sendo superior ao do picnômetro que acertou em três das cinco amostras, por tal motivo o método sujeito da presente pesquisa é plausível de ser usado na quantificação de etanol em destilados. Em bebidas fermentadas o método do picnômetro resultou eficiente na determinação de teor alcoólico em duas das quatro bebidas. A causa deste erro pode estar na presença de substâncias voláteis diferentes ao etanol sugerindo uma bidestilação para este tipo de bebida. Com isso

há uma eliminação de impurezas que possam interferir na diminuição do ponto de congelamento.

7. Referências Bibliográficas

BECCHI, Cleusa S. **Estudo do Índice Crioscópico do Leite Tipo B “In Natura” Produzido na Bacia Leiteira do Vale do Taquari, RS**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, julho de 2003. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3750/000392240.pdf?sequence=1>
Acesso em: 03 de abril de 2013.

BRAGA, Eliane C. **Apostila de Aulas Práticas**. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão preto. Departamento de Física e

Química. Ribeirão Preto- São Paulo, 2009. Disponível em: www.fcfrp.usp.br/dfq/FQ/Apostila%20praticas%202007.doc. Acesso em: 01 de abril de 2013.

Brasil. Farmacopéia Brasileira, volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: ANVISA, 2010. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/pdf/Volume%201.pdf Acesso em: 29 de agosto de 2013.

CARVALHO, Genickson Borges de, EMERENCIANO, Denise Porfirio, CARVALHO, Geovane Chacon de Carvalho, FERNANDES, Pablo Renoir, MOURA, Maria de Fátima V. de. **Avaliação dos Parâmetros Físico-químicos em Diferentes Marcas de Cachaças Comercializadas em Natal-RN**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN Abril de 2010, Natal. Disponível em: <http://www.annq.org/congresso2011/arquivos/1300402941.pdf> Acesso em 11 de setembro de 2013.

COPPERS, Lusian. **História do Alambique e da Destilação**. Disponível em: www.lusiancoppers.com/files/HistoriaAlambique.pdf Acesso em: 10 de abril de 2012.

CRISPIM, J. E.; BANDIERA, V.; NONI, D.; MAY, F. **Tipos de leveduras e qualidade da cachaça produzida**. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI – Urussanga, 2004. Disponível em: http://www.jecrispim.com/cariboost_files/Fermenta_C3_A7_C3_A3o.pdf> Acesso em: 10 abril. 2013.

GOMES, Débora M; DUARTE, Ivan. **Determinação do Teor Alcoólico, em Volume, de Bebidas Alcoólicas**. Escola Secundária Santo António. Santo António da Charneca-Lisboa, setembro de 2005. Disponível em: http://www.cienciaviva.pt/estagios/jovens/ocjf2005/isel/Teor_Alcoolico.pdf. Acesso em: 10 de maio de 2013.

JUNIOR, Raul José dos Santos Michel. **Obtenção do Álcool Etílico Hidratado com, Graduação Alcoólica para Uso Automotivo: Validação de um Processo**

em Batelada. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, março de 2010. Disponível em: http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3268. Acesso em: 03 de abril de 2013.

LIMA, Luciana Leite de Andrade; FILHO, Artur Bibiano de Melo. Tecnologia de Bebidas. Universidade Rural do Pernambuco, janeiro de 2010. Disponível em http://www.ifpr.edu.br/pronatec/wpcontent/uploads/2013/06/Tecnologia_de_Bebidas.pdf Acesso em 11 de setembro de 2013.

MUCHTARIDI, Ida M; NUGRAHA, Nunu e RESMI, M. **Determination of Alcohol of Broth of Fermented Black Sticky Rice at Refractive Index and GC-MS Methods.** Presented at Regional Conference On Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Institute Teknologi Bandung (ITB), Aula Barat, Bandung, 15-16 September 2005.

ODNICKI, Michele. **Desenvolvimento e Caracterização de Eletrodos com Base no Níquel para a Determinação de Etanol.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP maio de 2007. Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/.../MicheleOdnicki.pdf. Acesso em: 03 de abril de 2013.

PLATA-OVIEDO, M. **Métodos de quantificação de etanol em destilados pelo método crioscópico.** Técnica de laboratório – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão: UTFPR, 2009.

REIF-ACHERMAN, Simón. The pre-history of cryoscopy: what was done before raoult?. Quím. **Nova [online]**. 2009, vol.32, n.6, pp. 1677-1684. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600056>. Acesso em: 29 de agosto de 2013.

REIS, Juliana Z. **Dosagem de Etanol Utilizando Álcool Desidrogenase de Levedura de Panificação.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de

Ciências Farmacêuticas, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Araraquara-SP, Julho de 2006. Disponível em: <http://www2.fcfar.unesp.br/Home/Posgraduacao/AlimentoseNutricao/JulianaPereiraZanon.pdf>. Acesso em: 03 de agosto de 2013.

RIBEIRO, Rafael S. **Refratômetro por Ondas Evanescentes em Guias de Ondas Planares**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, maio de 2007. Disponível em: www.teses.usp.br/.../RafaelAlvesdeSouzaRibeiroMErevisada.pdf Acesso em: 03 de abril de 2013.

SANTOS, Anderson R. dos; VIDOTTI, Eliane C; SILVA, Expedito L; MAIONCHI, Florângela e HIOKA, Noboru. Determinação da massa molar por crioscopia: terc-butanol, um solvente extremamente adequado. **Quím. Nova** [online]. 2002, vol.25, n.5, pp. 844-848. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000500022>.

SANTOS, Francisco; ROCHA Maria Valderéz Ponte Rocha; SILVA, Marta Ligia Pereira e SANTOS, Zilvam Melo dos. Disciplina: LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL, Universidade Federal Rural do Semi-Árido Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais, Mossoró-RN, 2009. Disponível em: <http://www2.ufersa.edu.br/portal/view/uploads/setores/72/Apostila%20laborat%C3%B3rio%20final.pdf> Acesso em: 29 de agosto de 2013.

TRONCO, Vania Maria. **Manual para inspeção da qualidade do leite**. 2. ed. Santa maria: Ed. Da UFSM, 2003.

YODER, Claude. **Índice de Refração**. 2012. Disponível em: <http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/laboratory-tutorials/index-of-refraction> Acesso em: 29 de agosto de 2013.

ZARPELON, Florenal. As especificações do Álcool Focadas Para o Mercado Mundial. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_doAlcool_Focado

_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf Acesso em: 23 de agosto 2013.

ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus S. e TIGLEA, Paulo. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4. ed. 1ª Edição Digital. São Paulo: IMESP, 2008. p. 21.