

REDESTILAÇÃO DA CACHAÇA

ALESSANDRA DE CÁSSIA FRANCO

Dissertação apresentada à
Faculdade de Ciências
Farmacêuticas de Araraquara –
UNESP – para obtenção do
Título de Mestre na área de
Ciências dos Alimentos e
Nutrição.

Araraquara, SP, Brasil

Junho - 2008

REDESTILAÇÃO DA CACHAÇA

ALESSANDRA DE CÁSSIA FRANCO
Bióloga

Orientador: Prof. Dr. JOÃO BOSCO FARIA

Dissertação apresentada à
Faculdade de Ciências
Farmacêuticas de Araraquara –
UNESP – para obtenção do
Título de Mestre na área de
Ciências dos Alimentos e
Nutrição.

Araraquara, SP, Brasil

Junho - 2008

Tocando em Frente

Composição: Almir Sater e Renato Teixeira

*“Ando devagar porque já tive pressa
Levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei
Eu nada sei*

*Conhecer as manhas e as manhãs,
O sabor das massas e das maçãs,
É preciso amor pra poder pulsar,
É preciso paz pra poder sorrir,
É preciso a chuva para florir*

*Penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha e ir tocando em frente
Como um velho boiadeiro levando a boiada
Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou
Estrada eu sou*

*Todo mundo ama um dia todo mundo chora,
Um dia a gente chega, e no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz”*

Aos meus amados pais Cida e Franco, e ao meu querido irmão Eduardo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **DEUS** antes de qualquer consideração, e principalmente:

“Amai a Deus sobre todas as coisas, e ao próximo como a si mesmo”

- Ao Prof. Dr. João Bosco Faria pela atenção, dedicação, orientação, carinho e profissionalismo perante as dificuldades, por sempre encontrar um caminho que mostrasse a resposta;
- Aos membros da Banca, cuja presença tem significado crucial ao meu crescimento acadêmico;
- Ao Prof. Dr. Elizeu Rossi, pessoa também responsável pela defesa desta tese, pois em momento de extrema dificuldade soube dizer as palavras exatas para que eu continuasse o caminho até aqui;
- À mestrande e amiga Michelle Caiado, pelo companheirismo e ajuda em inúmeras ocasiões, de uma maneira totalmente incondicional;
- Às funcionárias da Faculdade de Farmácia Olívia, Tiana, Albertina e Lica, pelo imenso carinho, acolhimento e auxílio;
- Aos meus amigos da faculdade Gustavo Fontanari, Ricardo Nishimori e Juliana Felix agradeço o apoio, carinho e orientação;
- Aos meus amigos do dia a dia Natasha, Tatiana, Lígia, Rodrigo, Emanuel, Deuseli, Andrea, Carina, e aos demais não citados, a minha prima Juliana, e a minha cunhada Andreza agradeço o carinho;
- A minha família, responsável pela realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
SUMÁRIO.....	i
FIGURAS.....	iv
TABELAS.....	v
QUADROS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1. Definição e Legislação da Cachaça.....	5
3.2. Sobre a produção da aguardente de cana.....	9
3.2.1. Moagem da cana de açúcar.....	9
3.2.2. Fermentação do caldo de cana.....	11
3.2.2.1. Preparo do mosto.....	11
3.2.2.2. Preparo do pé-de-cuba.....	12
3.2.2.3. Fases da fermentação.....	13
3.2.2.4. Processos de fermentação.....	14
3.2.3. Destilação do vinho de cana.....	15
3.2.3.1. Destilação intermitente e destilação contínua.	16

3.2.3.2. Sobre a composição da aguardente.....	17
3.2.3.3. Cobre.....	19
3.2.3.4. Carbamato de etila.....	20
3.2.3.5. HPAs.....	21
3.2.3.6. Dimetil sulfeto.....	22
3.2.3.7. Acidez.....	22
3.2.3.8. Alcoóis superiores, ésteres, aldeídos.....	23
3.2.4. Envelhecimento.....	24
3.3. Processos de destilação.....	25
3.3.1. Destilação tradicional.....	25
3.3.2. Bidestillação.....	27
3.3.3. Redestilação.....	28
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1. Material.....	29
4.1.1. Obtenção das amostras.....	29
4.2. Métodos.....	31
4.2.1. Análise de Aceitação e Teste Triangular.....	31
4.2.1.1. Análise Estatística dos resultados dos Testes Sensoriais.....	34
4.2.2. Determinações químicas e perfil de voláteis.....	35
4.2.2.1. Teor alcoólico.....	35
4.2.2.2. Teor de açúcares.....	35

4.2.2.3. Acidez.....	35
4.2.2.4. Teor de cobre.....	35
4.2.2.5. Teor de carbamato de etila.....	35
4.2.2.6. Alcoóis.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Análise Sensorial.....	37
5.2. Composição química e perfil de voláteis das amostras.....	42
6. CONCLUSÃO.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

FIGURAS

	Página
Figura 1. Histograma das médias de aceitação para aparência, aroma, sabor e impressão global das 4 amostras (análise 1).....	38
Figura 2 – Histograma sobre a intenção de compra das amostras (análise 1).....	39
Figura 3 – Histograma das médias de aceitação para aparência, aroma, sabor e impressão global das 4 amostras (análise 2).....	40
Figura 4 – Histograma sobre a intenção de compra das amostras (análise 2).....	40
Figura 5 – Gráfico dos valores de acidez total.....	43
Figura 6 – Gráfico dos valores de acidez fixa.....	43
Figura 7 – Gráfico dos valores de acidez volátil.....	43

TABELAS

	Página
Tabela 1 – Teste de Tukey para a aceitação das 4 amostras em relação à aparência, aroma, sabor e impressão global (Análise 1).....	38
Tabela 2 – Teste de Tukey para a aceitação das 4 amostras em relação à aparência, aroma, sabor e impressão global (análise 2).....	39
Tabela 3 – Compostos presentes nas amostras.....	42
Tabela 4 – Compostos voláteis.....	42

QUADROS

	Página
Quadro 1 – Dados relativos à obtenção das amostras.....	30
Quadro 2 – Modelo da ficha utilizada nos testes de aceitação.....	33
Quadro 3 – Modelo da ficha utilizada no teste triangular.....	34

RESUMO

Considerando-se que a qualidade sensorial da cachaça depende, dentre outros fatores, da condução do processo de destilação e da correta separação das frações cabeça e cauda, foi objetivo do presente trabalho avaliar o processo de redestilação como uma forma de melhorar a qualidade de amostras consideradas sensorialmente inferiores.

Nesse sentido, uma mistura de 15 amostras comerciais produzidas em alambique foram, após diluídas a 20, 25 e 30%, redestiladas e avaliadas comparativamente, entre si e com a mistura original (amostra tradicional).

Os resultados obtidos não revelaram diferença significativa do ponto de vista sensorial, porém os valores obtidos nos testes de aceitação revelam haver uma tendência positiva de aceitação devida à redestilação.

Do ponto de vista da composição das amostras avaliadas foram observadas reduções significativas de vários compostos contaminantes e indesejáveis, apesar de ter sido observado também um aumento excessivo da concentração dos álcoois superiores.

Os resultados até agora obtidos, embora não tenham atingido todos os objetivos inicialmente propostos, indicam que a otimização do sistema de cortes pode resultar uma aguardente de melhor qualidade química e sensorial.

Palavras-chave: cachaça; redestilação; composição química; testes de aceitação.

ABSTRACT

The chemical and sensory quality of distilled spirits are based, among several factors, on the distilling process and on the correct choice of the cut distilling points, in order to separate the head and tail distilled fractions. The aim of this study was to verify if the re-distillation of cachaça's samples, could correct sensory defects, detected by sensory acceptance tests.

In this way, a mixture of 15 commercial cachaça's samples, after diluted to 20, 25 and 30% ethanol, were re-distilled and after corrected to 42% ethanol, sensory and chemical evaluated and compared, among them and with the original mixture.

The sensory tests results showed no significative changes, but it was detected a positive sensory tendency due the re-distillation process.

The samples composition results showed, significative reductions of contaminants and undesirable compounds, as well an excessive increase in the higher alcohols levels, due the re-distillation process.

The obtained results also indicate that a better choice, of the cut distilling points, may result better sensory and chemical quality products.

Key-words: cachaça; re-distillation; chemical composition; sensory acceptance tests.

1. INTRODUÇÃO

A produção de aguardente de cana teve seu início no Brasil no período colonial, após a introdução da cana-de-açúcar na Capitania de São Vicente, por Martin Afonso de Souza, e a montagem do primeiro engenho de açúcar no Brasil que se deu em 1534 (LIMA, 1992). Porém, não se sabe ainda quando e onde os portugueses destilaram pela primeira vez o melaço (subproduto da fabricação de açúcar) fermentado espontaneamente para a produção da cachaça. O que se sabe é que por volta de 1550, utilizando o conhecimento da produção da bagaceira (um destilado resultante do resíduo do suco de uva, usado na produção de vinho), iniciou-se aqui a produção da nossa cachaça.

A cachaça era inicialmente destinada aos escravos, mas em função da crescente aceitação desta bebida, os donos de engenho começaram a fermentar também o caldo de cana. A produção da cachaça foi aumentando e já nas primeiras décadas do século XVII, era comercializada junto com o açúcar produzido no Brasil, seguindo com os navios negreiros até as Costas Africanas e usada como moeda de troca na compra de escravos (CARVALHO, 1988).

A indústria da cachaça foi basicamente rural até o final da II Guerra Mundial, com muitos pequenos produtores que fabricavam e vendiam seu

próprio produto levemente envelhecido devido aos longos períodos em que a cachaça ficava armazenada em tonéis de madeira.

Após a guerra houve o crescimento da produção de cachaça, devido a vários fatores, entre eles o aumento populacional e a disseminação do hábito de consumo deste produto. As destilarias aumentaram sua capacidade e os produtores começaram a produzir mais aguardente e surgiram as primeiras grandes engarrafadoras, com suas marcas próprias (LIMA, 1983).

Atualmente a produção de cachaça está espalhada por todo o país, sendo a maior parte produzida nos estados de São Paulo, Pernambuco, Ceará, Rio de Janeiro, Goiás e Minas Gerais. Já em 1995 acreditava-se haver mais de 35 mil pequenos produtores, e cerca de 5 mil marcas nacionais. e grandes destilarias também produzindo em larga escala, atingindo a marca de até 20 mil litros por hora num período de safra de mais ou menos seis meses, chegando em alguns casos a embalar até quatrocentas mil garrafas por dia (YOKOYA,1995). Hoje em dia há indústrias standardizadoras que engarrafam mais de 700.000 litros/dia.

A cachaça agora iniciou a conquista do mercado exterior. Segundo dados estimados, cerca de quinze milhões de litros já são vendidos para mais de 60 países, representando um significativo aumento nos últimos anos. As metas mais otimistas estimaram a exportação de cerca de trinta e

oito milhões de litros até 2010 (ABRABE, 2005), contando com a expansão do número de países importadores, e do volume já exportado.

A concretização desse sonho vai depender sem dúvida da necessidade da padronização desse produto, visando atender os exigentes padrões internacionais de qualidade.

O Programa Brasileiro de Desenvolvimento de Aguardente da Cana, Caninha ou Cachaça (PBDAC), tem incentivado as perspectivas deste crescimento, desenvolvendo atividades ainda restritas a programas ligados à propaganda e "marketing" do produto. Concomitantemente deve haver também um melhor controle da produção das técnicas utilizadas bem como da qualidade dessa bebida. (CARDOSO *et al*, 2003).

2. OBJETIVO

O presente estudo teve por objetivo realizar um estudo comparativo entre amostras de cachaça obtidas por destilação simples com amostras redestiladas, obtidas a partir das primeiras.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Definição e Legislação da Cachaça

Pela legislação brasileira até 1997, cachaça era apenas a bebida obtida do melaço, sendo “aguardente de cana” ou “caninha” a designação oficial da nossa aguardente (BRASIL, 1974). Mas a partir de 1997 os termos cachaça, aguardente de cana e caninha passaram a se referir à mesma bebida fermento-destilada com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*, L.), e a partir de 2002, passou a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume a 20°C e com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2002), visando certamente a reserva dos direitos do produto nacional (cachaça).

O coeficiente de congêneres, também chamados compostos secundários e que caracteriza a cachaça, não pode ser inferior à 200mg nem superior à 650 mg por 100ml de álcool anidro. Seus distintos grupos estão fixados pelos seguintes limites, expressos em mg por 100mL de álcool anidro e resumidos a seguir, segundo o Regulamento Técnico para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça, da Instrução Normativa nº 13, de 29/06/2005.

- Acidez volátil (mg/100 mL de ácido acético) – até 150 mg
- Ésteres totais (mg/100 mL de acetato de etila) – até 200 mg
- Aldeídos totais (mg/100mL de álcool anidro, em acetaldeído) – até 30 mg
- Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural (mg/100 mL de álcool anidro) – até 5mg
- Soma dos Álcoois isobutílico, isoamílico e n-propílico (mg/100 mL de álcool anidro) – até 360 mg.

3.1.1. Ingredientes opcionais

- Água
- Açúcar/sacarose – pode ser substituído total ou parcialmente por açúcar invertido, glicose ou seus derivados reduzidos ou oxidados, até o máximo de 6 g/L para aguardente de Cana e para Cachaça, e inferior a 30 g/L na Aguardente de Cana Adoçada e na Cachaça Adoçada, expressos em sacarose

3.1.2. Contaminantes

3.1.2.1. Contaminantes Orgânicos

3.1.2.1.1. Álcool metílico (mg/100ml de álcool anidro) – até 20 mg

3.1.2.1.2. Carbamato de Etila ($\mu\text{g/L}$) – até 150 μg

3.1.2.1.3. Acroleína (mg/100mL) – até 5 mg

3.1.2.1.4. Álcool sec-butílico (mg/100mL de álcool anidro) – até 10 mg

3.1.2.1.5. Álcool n-butílico (mg/100mL de álcool anidro) – até 3 mg

3.1.2.2. Contaminantes Inorgânicos

3.1.2.2.1. Cobre (mg/L) – até 5 mg

3.1.2.2.2. Chumbo ($\mu\text{g/L}$) – até 200 μg

3.1.2.2.3. Arsênio ($\mu\text{g/L}$) – até 100 μg

3.1.3. Disposições Transitórias

Fica estabelecido o prazo de três anos para adequação e controle dos contaminantes citados nos itens 3.1.2.1.3, 3.1.2.1.4, 3.1.2.1.5, 3.1.2.2.2, 3.1.2.2.3;

Fica estabelecido o prazo de cinco anos para adequação e controle do contaminante citado no item 3.1.2.1.2.

A presença destes compostos, e outros provavelmente presentes podem representar riscos a saúde e à qualidade sensorial da cachaça. O

carbamato de etila, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são particularmente indesejáveis do ponto de vista da saúde do consumidor.

O carbamato, mesmo sendo um composto encontrado em pequenas proporções em bebidas alcoólicas e em outros alimentos fermentados, é um composto carcinogênico (ANDRADE-SOBRINHO *et al*, 2002) sendo, portanto, necessário o seu controle nas bebidas fermento-destiladas tanto do ponto de vista da saúde pública, como também em relação ao seu controle com vistas a exportação do produto (LIMA-NETO *et al*, 1994). Da mesma forma, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos formados durante a queima incompleta da cana-de açúcar por contaminação do caldo ou do destilado durante seu armazenamento, também são considerados potencialmente carcinogênicos (WHO, 1998/2005).

Outro composto indesejável do ponto de vista sensorial é o dimetil sulfeto. Composto formado provavelmente pela degradação de aminoácidos sulfurados presentes nas leveduras e que, na ausência de cobre, podem destilar juntamente com os demais voláteis e causar defeitos sensoriais no produto final (FARIA *et al*, 2003).

O envelhecimento da cachaça não é etapa obrigatória na produção dessa bebida, e de acordo com a Legislação Brasileira a aguardente de cana poderá ser denominada envelhecida quando contiver pelo menos 50% da bebida envelhecida em tonéis de madeira por pelo menos 1 ano, podendo

ainda, nesse caso, ser adicionada de caramelo para padronização da cor (BRASIL, 1997).

3.2. Sobre a produção da aguardente de cana

3.2.1. Moagem da cana-de-açúcar

Segundo Nogueira & Venturini Filho (2005), determinado o estágio de maturação ideal e o canavial oferecendo boas condições de confiabilidade de cana-de-açúcar a ser utilizada, procede-se o corte da mesma, de forma manual ou mecânica, sendo a parte de cima do colmo eliminada, devido à sua baixa concentração de sacarose. Sob o ponto de vista de impurezas de natureza vegetal, o corte mecânico é o que apresenta maior perda de qualidade em comparação com o corte manual.

A questão da queima do canavial antes do corte é ainda motivo de discussão e controvérsias. Do ponto de vista ambiental, esta prática é considerada nociva, visto indícios claros dos problemas acarretados, porém, em relação ao rendimento alguns defendem que não há perdas enquanto outros afirmam que há perda de sacarose devido à exudação provocada pela queima. Além da perda mascarada, pode ocorrer também maior aderência de terra aos colmos de cana, aumentando assim a proliferação de contaminantes. O planejamento adequado do processo permite prever o

volume de cana que será utilizado, evitando assim que a mesma fique estocada por muito tempo, o que diminuiria o rendimento final esperado. Como a cana-de-açúcar é um produto perecível, aconselha-se que ela seja transportada e moída num prazo máximo de 48 horas após o corte. A demora da utilização da cana após cortada pode provocar várias mudanças, tais como: inversão da sacarose (com formação de produtos prejudiciais à fermentação); perda de água através de transpiração dos colmos (queda do peso e aumento do teor de fibras, dificultando assim a moagem); multiplicação dos microrganismos presentes (com utilização de açúcares, queda do pH, aumento da acidez volátil) e, portanto, maior deterioração da matéria prima (NOGUEIRA & VENTURINI FILHO, 2005).

Faria (2000) resume alguns cuidados que devem ser tomados com a matéria prima nesta fase da produção, tais como:

- escolher adequadamente as variedades de cana a serem cultivadas;
- dimensionar racionalmente a mão-de-obra e os equipamentos, considerando-se o tipo de colheita, o período de moagem e a quota diária desejada;
- planejar o corte das variedades de maturação precoce, média e tardia, ao longo da safra;
- distância da destilaria e das dificuldades de colheita e carregamento; técnica de despalhamento adotada que pode envolver a queima da lavoura (mais rápida e barata) ou ser realizada manualmente;

- tipo de corte utilizado (mecanizado ou manual);
- tipo de transporte utilizado.

3.2.2. Fermentação do caldo de cana

3.2.2.1. Preparo do mosto

O caldo de cana, obtido do esmagamento da cana de açúcar nas moendas, já pode ser considerado um mosto natural, porém no caso da fermentação visando a produção de aguardente, além de garantir um produto de boa qualidade, o processo fermentativo deve prover, também, condições economicamente viáveis de obtenção do produto, o que vai exigir que o mosto atenda algumas condições, que o caldo das moendas não apresenta. Assim, uma série de medidas visando obter um meio mais favorável à ação das leveduras adotadas, e evitar o crescimento de outros microrganismos, prejudiciais ao produto final (LIMA, 1983; FARIA 1995).

Segundo Lima (1983) o preparo do mosto objetiva garantir basicamente menor contaminação inicial, concentração adequada de açúcares fermentescíveis e um meio que ofereça condições adequadas ao desenvolvimento e máxima atividade fermentativa das leveduras. Nesse sentido, a diluição do caldo (quando muito rico em açúcares o etanol formado, a partir de determinadas concentrações, pode inibir a própria ação

da levedura), o controle da temperatura (em torno de 30°C) e a correção do pH (4,5) são muito importantes.

3.2.2.2. Preparo do pé-de-cuba

Denomina-se pé de cuba a suspensão de células de leveduras que será utilizada na fermentação do mosto em concentração suficiente para garantir a fermentação do volume de mosto que se vai fermentar. O fermento escolhido para o processo, pode ser de vários tipos: caipira, prensado, misto e selecionado (NOGUEIRA & VENTURINI FILHO, 2005).

Fermento caipira: trata-se de um preparado à base de leveduras presentes no próprio mosto também denominadas “selvagens”, que serão naturalmente selecionadas com base nas diferentes tolerâncias ao álcool. É comum em pequenas destilarias a utilização de diferentes receitas “caseiras” (geralmente à base de farelo de arroz, fubá, bolacha, caldo de laranja ou limão), para a obtenção do volume de pé de cuba necessário à condução do processo fermentativo.

Fermento prensado: um conjunto de células aglomeradas em estado sólido que apresentam por característica sua fácil multiplicação, facilitando assim o meio e a condução da fermentação nas destilarias. Apesar de

prático, este tipo de fermento pode apresentar desvantagens em relação a outros tipos de fermento.

Fermento misto: seu preparo é semelhante ao do fermento caipira, contando, porém com a adição de fermento prensado de panificação à mistura caipira resultando, assim, uma maior mistura de microrganismos o que favorece a adaptação à fermentação.

Fermentos selecionados: obtidos a partir de leveduras selvagens que são selecionadas visando maior adaptabilidade ao processo fermentativo, alta eficiência e maior resistência ao etanol. São também adaptadas a condições adversas tais como altas concentrações de açúcar e altas temperaturas, resultando fermentações com tempos uniformes (de fermentação) elevada produtividade e altas taxas de conversão do açúcar. O uso desse tipo de fermento depende do grau de tecnologia apresentado pela destilaria.

3.2.2.3. Fases da fermentação

A fermentação do caldo de cana tem início a partir do contato entre o mosto e as leveduras presentes no pé-de-cuba, e apresenta três fases distintas: a fase preliminar; a principal (tumulosa) e a complementar.

A fase preliminar dura aproximadamente 4 horas e apresenta alta multiplicação celular, baixo aumento da temperatura e pouca produção de gás carbônico.

A fase principal (tumulosa) dura cerca de 12 a 16 horas, e apresenta alta produção de gás carbônico responsável pela agitação do mosto na dorna. A densidade do mosto diminui e a temperatura aumenta, assim como a porcentagem de álcool e a acidez. Podem surgir espumas grossas, viscosas com grandes bolhas, assim como o aumento excessivo da temperatura pode tornar necessário o resfriamento do mosto.

A fase complementar, que dura entre 4 e 6 horas, apresenta declínio da produção de CO_2 e da temperatura, enquanto o açúcar restante é consumido pelas leveduras.

A fermentação é normalmente conduzida em dornas, recipientes cilíndricos e de fundo cônico (para facilitar a higienização e escoamento do líquido), tendo comumente relação altura x diâmetro de 2x1. Dornas de madeira e alvenaria ainda são utilizadas, porém, recomenda-se o uso de aço carbono ou inox. (CARDOSO, 2001).

3.2.2.4. Processos de fermentação

Os processos de fermentação são escolhidos de acordo com a natureza do mosto e com as condições da destilaria, de forma contínua e descontínua.

Nogueira & Venturini Filho (2005) ainda destacam a importância do controle que é efetuado durante o processo de fermentação, através de análises químicas, físicas e observações microscópicas do mosto, também da temperatura, do tempo da fermentação, odor liberado e aparência da espuma. Comportamentos irregulares destes parâmetros indicam indícios de contaminação e necessidade de correções, sendo esta fase e esses controles cruciais para o sucesso da fabricação da cachaça.

3.2.3. Destilação do vinho de cana

A destilação é a operação final na produção da cachaça, e visa separar os compostos voláteis presentes condensando os vapores que são gerados pelo aquecimento do mosto fermentado (vinho). O gás carbônico dissolvido no vinho é seu principal componente gasoso. São também encontradas substâncias sólidas (células de microrganismos, sais minerais, açúcares não fermentados e impurezas em suspensão) e líquidas. A fase líquida do vinho contém água e etanol, os componentes quantitativamente mais importantes, e uma série de outros compostos chamados secundários, presentes em quantidades menores, e que são responsáveis pelas

características sensoriais típicas da aguardente de cana (FARIA, 2000). O vinho pode ser destilado de forma intermitente em alambiques ou de forma contínua em colunas de destilação de vários tipos e tamanhos. O produto resultante apresenta alto teor de álcool, variando de 40 a 48% em volume podendo ser consumido puro ou diluído.

3.2.3.1. Destilação intermitente e Destilação contínua

A destilação intermitente ou por batelada é geralmente conduzida em alambiques simples, ou em alambiques de dois ou três corpos. As substâncias são separadas de acordo com o seu grau de volatilidade, começando pelas mais voláteis até as menos voláteis. Em 2 cortes sucessivos durante a destilação, obtêm-se 3 partes do destilado: a cabeça (parte inicial, representando aproximadamente 10% do total, com substâncias mais voláteis como o metanol e o acetaldeído, e alguns ésteres, fração geralmente separada do produto final). O coração que contém além do etanol, a maior parte dos compostos secundários que destilam com a mistura etanol-água, representando aproximadamente 80% do total destilado e que constitui o produto final; e finalmente a cauda que contém os compostos menos voláteis e corresponde a aproximadamente 10% do total, fração também não aproveitada. No caso de separações mal

conduzidas das frações cabeça e cauda, a qualidade do produto final é diretamente afetada.

O processo de destilação contínua é conduzido em colunas de destilação, sistemas mais complexos, de forma que o vinho e vapor de água alimentam constantemente a coluna, permitindo obter-se também de forma contínua o destilado na parte superior da coluna, e a vinhaça (descartada continuamente), em sua parte inferior.

Segundo Lima (1964), a destilação deve ser conduzida de forma lenta, seja qual for o destilador, a fonte de calor, ou a natureza do vinho. O processo de destilação tem grande influência na composição e na qualidade sensorial das aguardentes (SUOMALAINEN & LEHTONEN, 1979; BOZA & HORII, 1999).

3.2.3.2. Sobre a composição da aguardente

Como já mencionado, após a fermentação do caldo de cana tem-se como resultado o vinho, que será destilado. Este vinho é complexo e rico em etanol e também outras substâncias voláteis chamadas secundárias (ou "fração não álcool"), responsáveis pelas características sensoriais do produto final. Assim, o vinho é composto principalmente de água e álcool etílico, como também outros constituintes tais como aldeído acético, ácido acético e ésteres desse ácido, furfural e álcoois superiores como o amílico,

isoamílico, butílico, isobutílico, propílico e isopropílico (LIMA, 1983). Alguns desses compostos, mesmo em quantidades mínimas podem fazer grande diferença na característica sensorial das bebidas destiladas (NIKÄNEN & NIKÄNEN, 1994).

Segundo Léauté, (1990), três características são importantes para a destilação dos compostos voláteis presentes no vinho: o seu ponto de ebulição; a maior ou menos afinidade com o álcool ou com a água e o teor alcoólico do vapor, durante a destilação. Novaes (1994) destacou as diferenças encontradas na separação do álcool, devido aos pontos de ebulição muito diferentes dos compostos secundários que podem variar de 19°C a 268°C. A miscibilidade também foi citada como um fator a ser considerado confirmando assim as palavras de Léauté (1990).

Segundo Sorel citado por Novaes (1994), devido aos fatores acima citados, as impurezas que se solubilizam com maior facilidade em álcool etílico, altamente volátil, e são pouco solúveis em água, se comportam como líquidos não miscíveis, sendo, portanto, facilmente arrastadas pelos vapores alcoólicos.

Barbet, também citado por Novaes (1994), classificou com base na volatilidade, os produtos de cabeça e cauda, começando pelos mais voláteis até os menos voláteis, tendo como referência o álcool etílico. Cabe destacar, porém, que alguns compostos exibem comportamentos oscilantes, ora aparecendo como produtos de "cabeça", ora como produtos de "cauda",

dependendo da concentração alcoólica do vinho. Yokoya (1995) acrescenta que a porção intermediária recolhida da destilação, e denominada “coração”, é constituída principalmente de frações medianamente voláteis.

Yokoya (1995) ainda se referindo ao comportamento dos compostos secundários na destilação como dependentes de propriedades termodinâmicas, os agrupa em três grupos distintos, sendo o primeiro o que apresenta compostos mais voláteis que o álcool (ésteres e muitos aldeídos), mais freqüentes, portanto, na fração "cabeça"; seguido do grupo composto de componentes menos voláteis que o álcool, (fenólicos e muitos ácidos orgânicos); e por fim o grupo que apresenta diferenças de comportamentos dependentes da concentração de álcool presente nas soluções.

Outros fatores importantes também são a condução do processo de destilação do vinho e o tipo de destilador utilizado (ALMEIDA, 1940), que podem promover a modificação das proporções dos compostos secundários da bebida, importantes para sua qualidade sensorial (SOUZA & LLISTÓ, 1978).

3.2.3.3. Cobre

A legislação brasileira apresenta tolerância à quantidade deste metal nas bebidas destiladas (5,0 mg/L) maior que a maioria dos países importadores (2,0 mg/L) (CARDOSO *et al*, 2003), o que pode dificultar a

exportação do produto nacional. Outro ponto a ser considerado em relação ao controle deste metal é a formação do carbamato de etila, substância cancerígena, possivelmente catalisada por esse metal. O controle efetivo do cobre presente nas aguardentes pode minimizar também a formação de carbamato de etila, contaminante presente em grande parte das aguardentes brasileiras.

3.2.3.4. Carbamato de etila

O carbamato de etila (EtOCONH_2), também chamado uretana, tem formação natural em alguns alimentos (ZIMMERLI *et al*, 1991; OUGH, 1976) e, principalmente, em bebidas fermento-destiladas (ZIMMERLI ET AL, 1991; LAWRENCE *et al*, 1990).

Segundo Aresta *et al* (2001), o principal precursor da formação deste composto nas bebidas destiladas é o íon cianeto que na presença de cobre se oxida formando um complexo com esse metal, que pode propiciar a formação do carbamato de etila. Além do cianeto, podem ser citados também outros precursores nitrogenados, como a uréia (ZIMMERLI *et al*, 1991) e o fosfato de carbamila (LAWRENCE *et al*, 1990).

Em relação aos limites permitidos, foram fixados em 1985 no Canadá para bebidas destiladas o limite máximo de 0,150 mg/L (LAWRENCE *et al*, 1990). Segundo Andrade Sobrinho *et al* (2002), o

Canadá é ainda o único país a estabelecer limites para o carbamato em bebidas alcoólicas, e o Brasil, assim como a Comunidade Européia e os EUA, tem usado esse parâmetro de controle, já que se trata da única legislação específica sobre o assunto. De acordo com a Instrução Normativa nº13, de 30/06/2005 (Brasil, 2005), alguns contaminantes como o carbamato de etila** (150 µg/L), acroleína* (5 mg/100 mL de álcool anidro), álcool sec-butílico* (10 mg/100 mL de álcool anidro), álcool butílico* (3 mg/100 mL de álcool anidro), chumbo* (200 µg/L) e arsênio* (100 µg/L) terão suas quantidades máximas permitidas definidas em prazos já estabelecidos.

* Vigente a partir de 29/06/2008

** Vigente a partir de 29/06/2010

3.2.3.5. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) constituem uma série de compostos que são formados durante a queima da cana e estão presentes na graxa utilizada para lubrificar as moendas, como também nos revestimentos dos recipientes de armazenamento da aguardente de cana. São contaminantes potenciais dessa bebida principalmente considerando-se seu possível efeito cancerígeno (WHO, 1998/2005). Em estudo realizado por Tfouni *et al* (2007), foi constatado que a contaminação de açúcares e

derivados por este composto se deve à sua formação durante determinados processamentos que propiciam o contato com o ar, água e solos terrestres, como no caso da cana de açúcar.

3.2.3.6. Dimetil sulfeto

Os compostos sulfurados, dadas suas características sensorialmente desagradáveis e facilmente percebidas nos alimentos têm efeito negativo em relação ao aroma e sabor dos produtos que o apresentam (FARIA, 2000). Em relação à cachaça, Faria *et al* (1993) relacionaram inicialmente os defeitos sensoriais da cachaça destilada em alambiques de aço inoxidável ao teor de enxofre, e mais tarde foi identificado como responsável pelo referido defeito o dimetil sulfeto (DMS) (FARIA, 2000; FARIA et al, 2003).

Assim, desde então o controle deste composto nas bebidas destiladas, tem sido adotado, visando preservar sua qualidade sensorial.

3.2.3.7. Acidez

Dentre os compostos secundários presentes nas aguardentes após a fermentação alcoólica, os teores dos ácidos presentes e em particular o acético, tem grande importância sensorial neste produto (LIMA, 1964;

NYKAMEN & NYKAMEN, 1983). Outros ácidos graxos produzidos durante a fermentação do mosto são também indesejáveis por conferir à bebida aromas desagradáveis (MAIA, 1994; FARIA, 1989). A acidez do destilado pode resultar elevada por fatores relacionados à contaminações por bactérias que podem ocorrer desde a obtenção da matéria prima, durante a estocagem do caldo de cana após a moagem, e mesmo após a fermentação, quando a destilação do vinho não é realizada logo após o final do processo fermentativo.

3.2.3.8. Álcoois superiores, ésteres, aldeídos

Além do seu odor característico, os alcoóis superiores pode também funcionar como solventes para outras substâncias presentes, dentre as quais aquelas importantes para o aroma, interferindo na sua volatilidade (AMERINE *et al*, 1972). Podem também participar das reações de esterificação que ocorrem durante o envelhecimento, nesse caso contribuindo dessa forma positivamente em relação ao sabor do produto final (GUYMON, 1972).

Os ésteres, oriundos da fermentação e produzidos durante a destilação e o envelhecimento (SIMPSON, 1971), são os principais responsáveis pelo sabor das bebidas. Apresentam-se numericamente como o maior grupo presente relacionado com o aroma, podendo mesmo

presentes em baixas concentrações interferir no sabor das bebidas destiladas (SUOMALAINEN, 1981). O acetato de etila, formado na fermentação do mosto e na destilação do caldo, é o éster encontrado na aguardente em maiores concentrações, podendo em excesso conferir à bebida características sensoriais desagradáveis (HASHIZUME, 1976).

Alguns aldeídos, como o acético, o fórmico, o butírico, o isobutírico, o valérico e o capróico, também formados durante a fermentação alcoólica (SUOMALAINEN & LEHTONEN, 1979) podem ser encontrados nas aguardentes. A maioria destila com a fração “cabeça” do destilado (PÓVOA & CHAVES, 1992). O furfural, outro tipo indesejável de aldeído é geralmente formado quando o mosto apresenta resíduos de açúcar em solução, sendo portanto muito importante só destilar vinhos limpos, livres de materiais contaminantes (PÓVOA & CHAVES, 1992).

3.2.4. Envelhecimento

O envelhecimento em tonéis de madeira é uma etapa importante na fabricação da cachaça. A bebida recém-destilada apresenta características sensoriais um pouco agressivas e forte sabor alcoólico, características que podem ser atenuadas pelo envelhecimento.

Durante o processo de envelhecimento, ocorre tanto a extração de componentes da madeira pela cachaça, contribuindo para o

desenvolvimento de uma cor diferenciada, como também permite o contato com o oxigênio atmosférico que entra pelos poros da madeira favorecendo, portanto, reações de oxidação dos componentes presentes envolvendo os componentes da cachaça, o oxigênio e os componentes extraídos da madeira, conferindo à bebida características sensoriais extremamente distintas. Infelizmente, apesar de já comprovados a importância e os benefícios do envelhecimento, a maioria dos produtores brasileiros não adota esta prática, preferindo adicionar açúcar à cachaça (FARIA et al, 2003). Segundo Cardello e Faria (1998), em 2 anos de envelhecimento em carvalho observa-se características sensoriais, antes inexistentes como aroma e sabor de madeira, doçura, aroma de baunilha, corpo e coloração amarela.

A madeira mais utilizada no envelhecimento é o carvalho, certamente devido ao seu histórico de sucesso em bebidas como uísques, conhaques e runs. Porém, no Brasil, bons resultados já foram obtidos com amendoim (ALMEIDA *et al*, 1947), cabreúva (LIMA, 1974), freijó (CAVALCANTI ET AL, 1978), com amendoim e pereiro (BÔSCOLO, 1996).

3.3. Processos de destilação

3.3.1. Destilação tradicional

Após fermentado, o mosto de cana recebe o nome de vinho e apresenta uma composição variável de substâncias sólidas, líquidas e gasosas. O gás carbônico, que permanece dissolvido em pequena proporção no vinho é seu principal componente gasoso, e os sólidos são constituídos principalmente pelas células de leveduras e bactérias, sais minerais, açúcares que não fermentaram e impurezas físicas em suspensão. Por fim, na fase líquida do vinho, temos a água e o etanol, seus componentes quantitativamente mais importantes, e uma série de outros compostos também chamados secundários que, embora presentes em quantidades menores, são os principais responsáveis pelo aroma e sabor, típicos da aguardente de cana (ALMEIDA & BARRETO, 1971; YOKOYA, 1995).

O vinho passa então pelo processo de destilação em alambiques ou colunas, de vários tipos e tamanhos, obtendo-se assim o destilado alcoólico simples de cana a ser posteriormente diluído, ou diretamente a cachaça (FARIA, 2000).

A destilação do vinho promove, portanto, a separação e concentração dos compostos voláteis presentes, quer por volatilização ou arraste a vapor, que após a condensação, vão constituir o destilado, cuja composição é dependente de inúmeros fatores, como o tipo de destilador utilizado, o tempo de destilação e a forma de sua condução (LIMA, 1964).

3.3.2. Bidestillação

O processo de bidestillação da cachaça foi inicialmente proposto como uma forma de se obter um destilado mais neutro, a ser envelhecido. Nesse caso, o vinho é inicialmente destilado até que praticamente todo álcool presente seja recuperado, e o destilado assim obtido (20 a 24% em vol) é então submetido a uma nova destilação, onde são separadas a “cabeça” (10%), o “coração” (80%) e a “cauda” (10%) conforme a destilação tradicional da cachaça. O destilado alcoólico simples obtido correspondente à fração coração apresenta teor alcoólico mais alto, características sensoriais mais brandas e composição mais padronizada, podendo ainda ser envelhecido conforme proposto inicialmente por Bizelli, (2000), e/ou diluído para a produção da cachaça. Segundo Nogueira & Venturini Filho (2005), a bidestillação pode ser efetuada tanto em alambiques intermitentes quanto em colunas contínuas. De acordo com esses autores o processo proporciona uma aguardente de qualidade superior a qualquer outra destilada somente uma única vez, apresentando baixa acidez e sabor e aroma mais agradáveis. Tal melhoria da aguardente bidestillada é devido à separação de frações indesejáveis, como aldeídos, metanol, ácido acético e carbamato de etila, compostos prejudiciais ao organismo e à qualidade sensorial da bebida, anteriormente, confirmando resultados obtidos por Bizelli *et al* (2000), e também adequando o produto

na legislação vigente. Boza & Hori, 1999, também verificaram efeito semelhante na acidez de cachaças bidestiladas. Atualmente, algumas dezenas de marcas comerciais de aguardente bidestilada já podem ser encontradas no mercado, porém, esta prática ainda não é adotada pela grande maioria das destilarias brasileiras, sendo a aguardente de cana ainda obtida, em sua grande maioria pelo processo de destilação tradicional.

3.3.3. Redestilação

Com vistas a se obter, a partir de amostras tradicionais de cachaça um produto com características semelhantes àquele obtido utilizando-se o processo de bidestilação, alguns produtores têm adotado a prática de redestilar misturas de cachaças prontas (38-48% de álcool) após diluição a valores em torno de 30% de álcool ou menores. Nessa segunda destilação são separadas as frações iniciais (cabeça) e finais (cauda) resultando também a fração “coração”, semelhante àquela obtida pelo processo da bidestilação. A fração “cabeça” corresponde a um volume médio equivalente a 1,5% do volume da carga do aparelho posta a destilar, sendo que a fração “coração” deve apresentar uma concentração alcoólica média de 67% em volume, a 20°C.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

O material utilizado no ensaio foi constituído de uma amostra de cachaça produzida por destilação convencional (artesanal), e três amostras obtidas por redestilação da cachaça convencional, previamente diluídas sob três diferentes concentrações alcoólicas (20, 25 e 30% em volume).

4.1.1. Obtenção das amostras

A amostra de cachaça tradicionalmente destilada, foi obtida pela mistura de amostras de 15 diferentes marcas de cachaças comerciais não envelhecidas, representativas de várias regiões do Estado de São Paulo. O teor alcoólico da mistura foi corrigido para 42% em volume a 25°C, com adição de água destilada.

Da mistura acima descrita e após separada a amostra denominada padrão, foram obtidas por diluição com água destilada 3 frações de 20L cada, contendo respectivamente, 30%, 25% e 20% de álcool em volume, e redestiladas em alambique de aço inox. As frações obtidas, respectivamente com 69, 64 e 62% de álcool em volume foram, cada qual, diluídas a 42% de álcool, constituindo-se assim nas três amostras de cachaça redestilada

que, juntamente com a amostra padrão, também ajustada a 42% de álcool, foram analisadas comparativamente.

Os dados relativos à obtenção das amostras estão apresentados no quadro abaixo:

AMOSTRA	% ÁLCOOL	Redestilação de			% álcool das amostras obtidas	% álcool das amostras após diluição final
	MISTURA	20L das misturas				
		CABEÇA	CORAÇÃO	CAUDA		
1	44	não houve destilação			42	42
2	30	(L)	(L)	(L)	69	42
		0,3	6,5	2,7		
		% álcool	% álcool	% álcool		
		79	69	35		
3	25	(L)	(L)	(L)	64	42
		0,3	5,5	2,7		
		% álcool	% álcool	% álcool		
		75	64	35		
4	20	(L)	(L)	(L)	62	42
		0,3	4,4	3		
		% álcool	% álcool	% álcool		
		73	62	31		

Quadro 1 – Dados relativos à obtenção das amostras

O corte referente à obtenção do coração foi realizado com base na avaliação da qualidade do aroma do destilado.

As 4 amostras obtidas conforme descrito e após diluídos a 42% em álcool foram armazenadas em garrafas pet de 2L e denominadas:

- Amostra 1: padrão (42% em álcool) - tradicional
- Amostra 2: redestilada após diluição a 30% em vol
- Amostra 3: redestilada após diluição a 25% em vol
- Amostra 4: redestilada após diluição a 20% em vol

Para a avaliação sensorial comparativa entre as 4 amostras, o teor de açúcar presente (4,0g/L) na amostra 1 foi determinado e a mesma porcentagem de açúcar foi então adicionada nas amostras 2, 3 e 4, antes da repetição dos testes de aceitação.

4.2. Métodos

4.2.1. Análise Sensorial – Teste de Aceitação e Teste Triangular

Foram realizados 2 testes de aceitação envolvendo as amostras acima referidas. No primeiro teste as amostras 2, 3 e 4 foram avaliadas conforme

obtidas, e na segunda vez após a adição de 4% de açúcar, quantidade equivalente àquela encontrada na amostra padrão obtida diretamente da mistura das aguardentes comerciais (amostra 1).

Os dois testes foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial da FCFAr - UNESP, envolvendo 50 provadores (alunos, professores e funcionários) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara que testaram as amostras em cabinas individuais. Doses de 10 mL foram apresentadas aos provadores de forma monádica, servidas em taças de vidro transparentes codificadas com algarismos de 3 dígitos e cobertas com vidros de relógio que eram retirados no momento do teste.

Utilizando-se o método de escala hedônica com 9 pontos, os provadores atribuíram notas desde “gostei extremamente” até “desgostei extremamente”, em relação aos seguintes atributos: aparência, aroma, sabor e impressão global. Foi avaliada também a intenção de compra com relação às amostras de cachaça avaliadas.

No quadro 2 está apresentado o modelo da ficha utilizada:

n ^o . _____	Nome: _____	Data: _____	Amostra
------------------------	-------------	-------------	---------

Por favor, responda as questões utilizando a escala abaixo para descrever sua opinião em relação à amostra de **CACHAÇA**.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Observe a amostra e avalie em relação a **APARÊNCIA**

Aspire a amostra e avalie em relação ao **AROMA**

Prove a amostra e avalie em relação ao **SABOR**

Indique a **IMPRESSÃO GLOBAL** da amostra

O que você mais gostou na amostra?

O que você menos gostou na amostra?

Assinale para esta amostra, qual seria sua atitude quanto a compra deste produto. Justifique.

- () eu certamente compraria este produto
- () eu provavelmente compraria este produto
- () tenho dúvidas se compraria ou não este produto
- () eu provavelmente não compraria este produto
- () eu certamente não compraria este produto

Justificativa:

Quadro 2 – Modelo da ficha utilizada nos testes de aceitação

Foi também realizado com as amostras 1 e 3 do segundo teste de aceitação, um Teste Triangular, visando verificar se o processo de

redestilação causava diferenças significativas entre as amostras, assim como sua preferência em relação à eventual diferença observada.

Nesse caso 40 provadores também da Faculdade de Farmácia avaliaram 3 doses de 10 mL, sendo 2 de uma mesma amostra (diluição 25%), e 1 contendo a amostra padrão, codificados com algarismos de 3 dígitos. A ficha de avaliação utilizada está abaixo representada no quadro 3:

Nome _____	Data _____
Você está recebendo 3 amostras de cachaça, sendo 2 iguais e 1 diferente. Prove as amostras da esquerda pra direita e marque a amostra diferente.	
Nº das amostras:	_____
Na sua opinião a amostra diferente é melhor ou pior? _____	

Quadro 3 – Modelo da ficha utilizada no teste triangular

4.2.1.1. Análise Estatística dos resultados dos Testes Sensoriais

Os dados obtidos conforme proposto anteriormente foram então submetidos á análise de variância (ANOVA) e ao Teste de médias de Tukey (Stone & Sidel, 1993; Meilgaard, Civille, 1987).

4.2.2. Determinações químicas e perfil de voláteis

4.2.2.1. As determinações dos teores alcoólicos das amostras foram realizadas utilizando-se um alcoômetro Gay Lussac calibrado a 20°C (Inst. Adolfo Lutz, 1985);

4.2.2.2. As determinações dos teores de açúcares foram realizadas de acordo com o Método de Fehling (Inst. Adolfo Lutz, 1985);

4.2.2.3. Os teores de acidez total, fixa e volátil também foram determinadas de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (Inst. Adolfo Lutz, 1985).

4.2.2.4. Os teores de cobre foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi modelo Z-8100, com chama de ar-acetileno. As amostras foram avaliadas em triplicata.

4.2.2.5. A determinação dos teores carbamato de etila foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu GC17A acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP5050A operando em modo SIM ($m/z = 62$). Foi utilizada uma coluna HP-FFAP (48m x 0,20mm x 0,33m), com gradiente de temperatura de 90°C (2 minutos), com taxas de

aquecimento de 10°C/min até 150°C e de 40°C/min até 220°C (2 minutos).

As temperaturas do injetor e do detector foram de 230°C e 240°C, respectivamente.

4.2.2.6. A análise dos álcoois foi realizada sem tratamento prévio, em um cromatógrafo HP 5890, utilizando um detector de ionização de chama (FID). A coluna usada foi do tipo HP- carbowax, com comprimento de 25 m, e diâmetro interno de 0,22 mm. O gradiente de temperatura foi de 40°C (2 minutos), com taxa de aquecimento de 10°C/min até 200°C, as temperaturas do injetor e do detector foi de 220°C, sendo a análise qualitativa baseada no tempo de retenção, e a análise quantitativa pela adição de padrão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Sensorial

Os resultados do primeiro Teste de Aceitação estão apresentados na Tabela 1 e no histograma correspondente (Figura 1).

Conforme se pode observar não foram constatadas diferenças significativas entre as diferentes amostras, em nenhum dos atributos avaliados. Para aroma, apenas a amostra 2 apresentou tendência de aumento em relação à amostra tradicional. A amostra 4 teve uma tendência de redução em aroma, sabor e impressão global, em relação à amostra tradicional. Estes resultados podem ser atribuídos ao maior grau de diluição (20%) a que a cachaça “matéria-prima” foi submetida (Vide Tabela 1 e Figura 1).

Com relação à intenção de compra, os resultados mostram que a maioria dos provadores provavelmente compraria as amostras 1, 2 e 3 e uma porcentagem menor (16%) certamente não compraria as amostras 3 e 4.

Considerando-se porém que a mistura das aguardentes comerciais (amostra 1) continha 0,4% de sacarose e que poderia influenciar favoravelmente a amostra tradicional, julgamos conveniente realizar um

novo teste de aceitação entre as 4 amostras, adicionando-se porém 4g sacarose/L nas amostras redestiladas (2, 3 e 4).

Os resultados deste segundo teste, assim como os resultados da intenção de compra dos provadores em relação às amostras avaliadas estão apresentados na Tabela 2 e no histograma correspondente (Figura 3).

Tabela 1 – Teste de Tukey para a aceitação das 4 amostras, em relação à aparência, aroma, sabor e impressão global (Análise 1).

<u>Amostra</u>	<u>Aparência</u>	<u>Aroma</u>	<u>Sabor</u>	<u>Impressão Global</u>
1	6,96 ^a	6,74 ^a	5,84 ^{a,b}	5,92 ^{a,b}
2	7,36 ^a	6,78 ^a	6,16 ^a	6,54 ^a
3	7,16 ^a	6,56 ^a	5,86 ^{a,b}	6,18 ^{a,b}
4	7,00 ^a	6,06 ^a	5,12 ^b	5,54 ^b

Médias marcadas com letras iguais, numa mesma coluna não diferem entre si significativamente ($p \leq 0,05$).

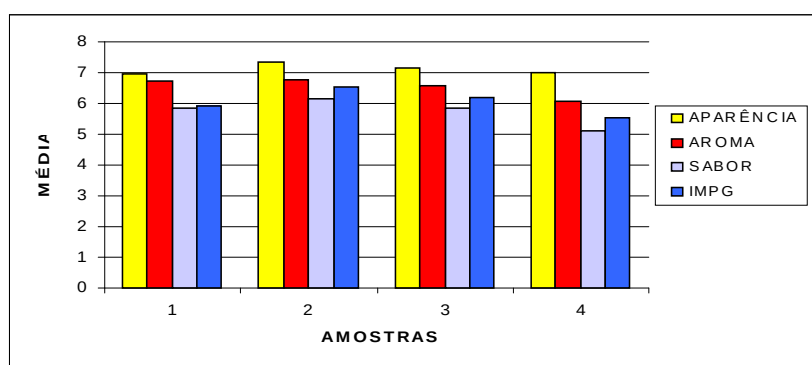


Figura 1 – Histograma das médias de aceitação para aparência, aroma, sabor e impressão global das 4 amostras (análise 1).

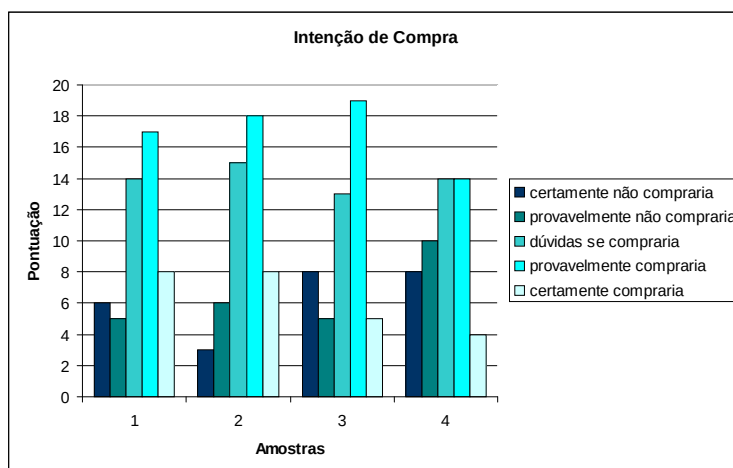


Figura 2 – Histograma sobre a intenção de compra das amostras (análise 1).

O segundo Teste de Aceitação também não apresentou diferenças significativas entre as notas referentes aos atributos avaliados, porém, revelou notas mais altas para aroma e sabor das amostras 2, 3 e 4 em relação à amostra 1, e para aparência e impressão global para as amostras 2 e 4 (Tabela 2 e Figura 3).

Tabela 2.- Teste de Tukey para a aceitação das 4 amostras, em relação à aparência, aroma, sabor e impressão global (análise 2).

<u>Amostra</u>	<u>Aparência</u>	<u>Aroma</u>	<u>Sabor</u>	<u>Impressão Global</u>
1	7,16 ^a	6,58 ^a	5,94 ^a	6,06 ^a
2	7,38 ^a	6,94 ^a	6,26 ^a	6,56 ^a
3	7,06 ^a	7,00 ^a	6,32 ^a	6,00 ^a
4	7,28 ^a	6,84 ^a	6,22 ^a	6,54 ^a

Médias marcadas com letras iguais, numa mesma coluna não diferem entre si significativamente ($p \leq 0,05$).

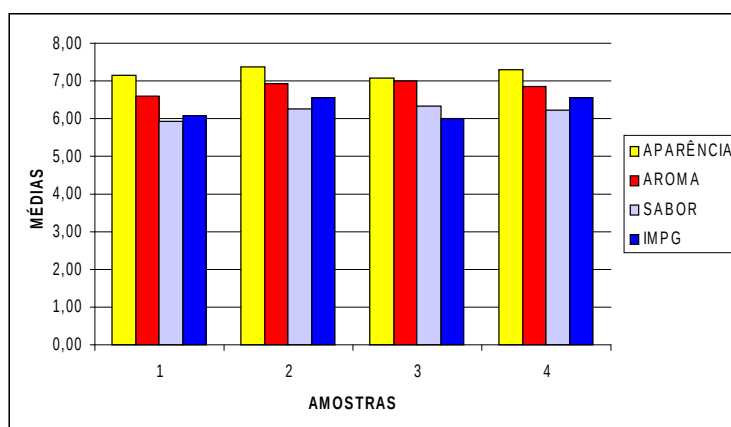


Figura 3 – Histograma das médias de aceitação para aparência, aroma, sabor e impressão global das 4 amostras (análise 2).

E em relação à intenção de compra, o segundo teste apresentou maior aceitação das amostras redestiladas em relação à tradicional, e ainda que a maioria provavelmente compraria as amostras 3 e 4 (Figura 4)

O efeito positivo da adição de açúcar nas amostras redestiladas foi confirmado, porém sem causar mudanças significativas na qualidade sensorial do produto em relação à amostra tradicional.

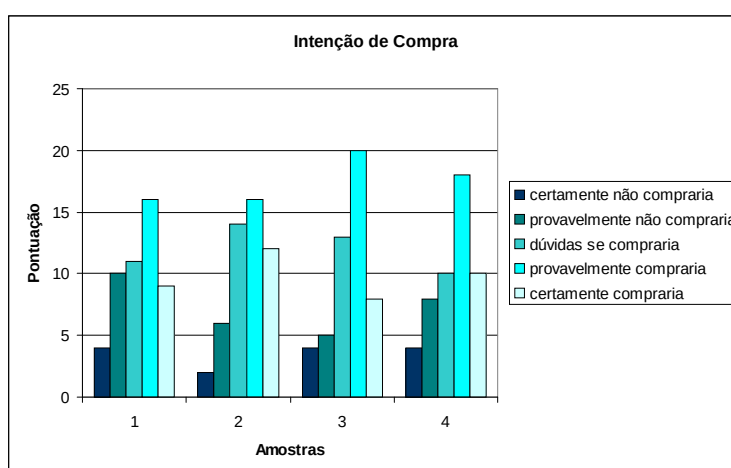


Figura 4 – Histograma sobre a intenção de compra das amostras (análise 2)

Com vistas a verificar eventuais efeitos devido ao processo de redestilação no perfil sensorial da cachaça, julgamos conveniente realizar também um teste triangular entre a amostra controle (amostra 1) e a amostra 3, redestilada a partir de diluição da amostra controle à 25% em álcool.

Os resultados do teste triangular revelaram 18 acertos em 40 avaliações, sendo, portanto, possível afirmar não haver diferença significativa entre as amostras.

Assim, com base nos resultados obtidos nos testes de aceitação e no teste triangular, é possível afirmar que as amostras redestiladas apresentaram uma tendência crescente geral das médias em relação à amostra tradicional (amostra 1). No teste triangular, foi novamente confirmada a semelhança sensorial entre as amostras, revelando que o processo de redestilação na forma que foi conduzido nos experimentos realizados não afetou as qualidades sensoriais do produto final, do ponto de vista do consumidor, indicando, portanto, que a sua adoção não diminui, de modo geral, a qualidade sensorial da cachaça.

5.2. Composição química e perfil de voláteis das amostras

Na tabela 3 estão apresentados os resultados dos teores de açúcares totais, acidez (total, fixa e volátil), cobre e carbamato de etila, presentes nas amostras, e na tabela 4 os perfis de voláteis.

Tabela 3 – Teores de alguns compostos presentes nas amostras.

Amostras	Açúcares Totais g de sacarose/L	Acidez Total mg de Ac. acético/ álcool anidro	Acidez Fixa mg de Ac. acético/ álcool anidro	Acidez Volátil mg de Ac. acético/ álcool anidro	Cobre µg/L	Carbamato de Etila µg/L	Dimetil Sulfeto µg/L
1	4,0	13,57	2,62	10,92	3,0	224,0	203
2	0,0	7,14	2,62	4,52	nd	40,0	-
3	0,0	7,14	1,28	6,86	nd	40,0	30
4	0,0	6,42	1,28	5,14	nd	40,0	-

nd = não detectado

Tabela 4 – Perfis de alguns compostos voláteis presentes nas amostras (mg/100mL/AA)

Álcoois	Amostra 1	Amostra 3
acetaldeído	47,893	116,767
acetato de etila	27,734	56,42
metanol	28,124	nd
2-butanol	nd	31,658
propanol	46,811	76,98
isobutanol	80,422	319,397
Butanol 1	3,96	4,151
isoamílico	380,25	789,34
ácido acético	nd	69,95

AA = Álcool Anidro

nd = não detectado

Do ponto de vista das mudanças relativas à composição das amostras, devido ao processo de redistilação da cachaça, alguns aspectos merecem destaque.

Um dos efeitos visíveis foi a redução da acidez (total, fixa e volátil) praticamente pela metade, conforme se pode visualizar nas figuras 5, 6 e 7.

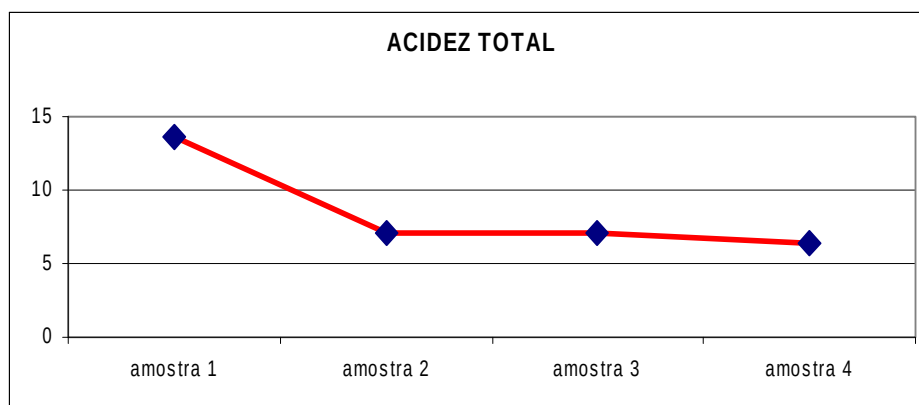


Figura 5 – gráfico de linhas dos valores de acidez total, em mg de ac. acético/álcool anidro.

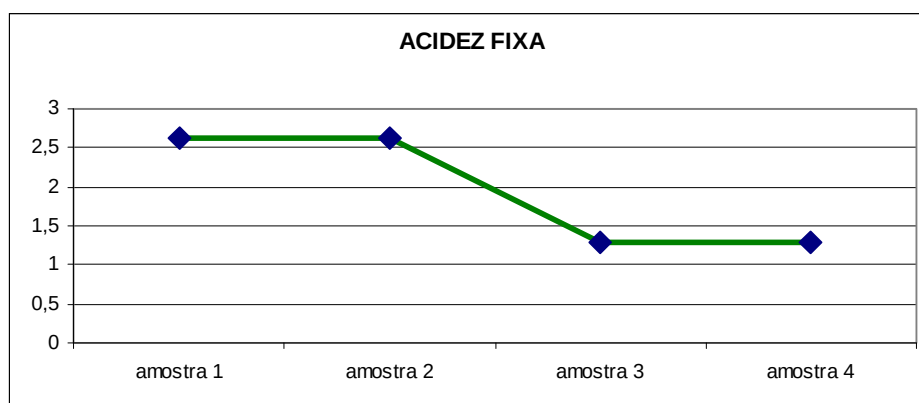


Figura 6 – gráfico dos valores de acidez fixa, em mg de ac. acético/álcool anidro.

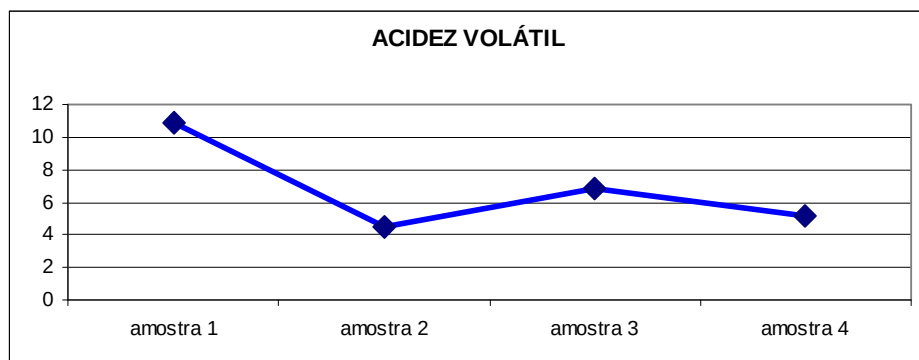


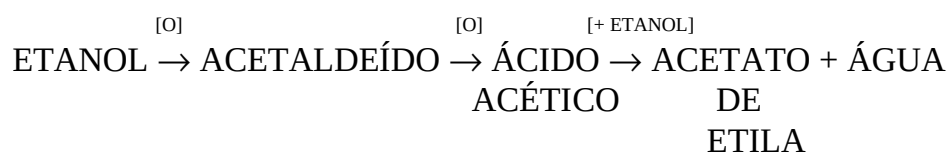
Figura 7 – gráfico de linhas dos valores de acidez volátil, em mg de ac. acético/álcool anidro.

Da mesma maneira e como era de se esperar, também observou-se praticamente a eliminação do cobre contaminante, efeito interessante se considerarmos que os teores de cobre presentes na cachaça tradicional foi sempre motivo de preocupação tendo em vista as legislações de vários países. Outro aspecto que merece destaque relaciona-se com o papel do cobre presente nas cachaças como catalisadores da formação de carbamato de etila (BRUNO, 2006).

Outra redução importante devido à redestilação refere-se também como esperado à redução dos teores de carbamato de etila de 224 para 40ppb, representando uma redução de mais de $\frac{3}{4}$ do teor inicial. Considerando-se ainda que a redestilação foi conduzida em um alambique de aço inoxidável é razoável supor que na presença de cobre tal redução seja ainda maior.

Cabe destacar ainda a redução também observada nos teores de dimetil sulfeto que, embora presente nesse caso em concentrações abaixo dos limites capazes de causar defeito sensorial no destilado (BOSCO, 2000), representa potencial interessante como redutor desse composto quando presente em concentrações indesejáveis. Novamente cabe destacar que em alambiques de cobre tal efeito descreve ser ainda mais significativo, dada a reconhecida interação do cobre presente nos alambiques com tal composto.

Finalmente, com relação aos compostos voláteis avaliados, cabe destacar o aumento observado no caso das concentrações de acetaldeído, ácido acético e acetato de etila. Uma possível explicação para tal comportamento poderia estar baseada em um processo de oxidação a partir do etanol abaixo representado que seria causado pela redestilação da amostra.



Com relação ao metanol a já esperada eliminação deste composto deve-se provavelmente à retirada da fração cabeça contendo os compostos mais voláteis.

Com relação aos alcoóis superiores, observou-se um aumento nas concentrações de praticamente todos os alcoóis presentes, atingindo valores superiores ao permitido pela legislação, o que mostra claramente que os cortes efetuados no processo de redestilação ainda necessita de ajustes no sentido de se obter um produto final de melhor qualidade.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos revelaram que a redestilação da cachaça pode ser um instrumento válido no sentido de reduzir as concentrações de compostos contaminantes prejudiciais à saúde e indesejáveis do pó ntio de vista da legislação.

Outro aspecto também a ser melhor avaliado refere-se à possível correção de defeitos sensoriais observados em cachaças processadas de forma inadequada.

Embora nesse caso os resultados obtidos não tenham contemplado os objetivos iniciais, a otimização do sistema de cortes sem dúvida poderá produzir produtos de melhor qualidade química e sensorial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRABRE. Associação Brasileira de Bebidas. Disponível em:
<<http://www.abrabe.org.br>>. Acesso em: 21 ago. 2005.

ALMEIDA, J. R. de. **Álcool e Destilaria**. Piracicaba. Ed. Nathanael dos Santos, p.75 – 81, 1940.

ALMEIDA, J.R., VALSECHI, O., NOVAES, R.F. **Envelhecimento das aguardentes**. An. Esc. Super. Agr. “Luiz de Queiroz”, v.4, p.11-83, 1947.

ALMEIDA, M.E.W., BARRETO, H.H.C. **Álcoois superiores em aguardentes de cana por cromatografia em fase gasosa**. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.31, p.117-24, 1971.

AMERINE, M. A.; BERG, H. W.; CRUESS, W. V. **The tecnology of wine making**. 3. ed. *Wesport*; AVI pub., 802 p, 1972.

ANDRADE-SOBRINHO L.G. DE, BOSCOLO M., LIMA-NETO, B S.; FRANCO, D.W.

Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. do Trabalhador Sancarlense, 400, 13560-970 São Carlos – SP - 6/5/2002

ANDRADE-SOBRINHO, L. G. DE; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. DOS S.; FRANCO, D. W.; *Quim. Nova*, 25, 1074, 2002.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W.; *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2819, 2001.

BIZELLI, L.C. **Influência da condução da dupla destilação nas características físico-químicas e sensoriais da aguardente de cana**. Dissertação (mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2000.

BIZELLI, L.C.; RIBEIRO, C.A.F; NOVAES, F.V. **Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre**. *Sci. agric.* vol.57,n.4. Piracicaba, Oct./Dec. 2000.

BÔSCOLO, M. **Estudo do envelhecimento de aguardente de cana**. São Carlos, 85p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química e Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996.

BOZA, Y.; HORII, J. **A destilação na obtenção de aguardente de cana de açúcar**. Bol. SBCTA. v.33, n. 1, p. 98-105, 1999.

BOZA, Y.; HORII, J. **Influência do grau alcóolico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente**, 1999. B Ceppa, Curitiba, v.18, n.1, jan/jun de 2000.

BRASIL. Decreto nº 2314, de 4 de setembro de 1997. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Regulamenta a Lei nº 8918 de 14 de julho de 1994. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 5/set de 2007.

BRASIL. Decreto nº 73.267, de 6 de dezembro de 1973. Portaria nº 371, de 9 de outubro de 1974. Destilados alcoólicos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 out.1974.

BRASIL. Decreto nº 4062, de 21 de dez. de 2001. Define expressões “cachaça” e “cachaça do Brasil” como indicações geográficas e dá outras providências. **Diário Oficial da república Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3/jan de 2002.

BRASIL; Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005; **Diário Oficial da União**, Brasília, 30/6/05.

BRUNO, S. N. F. **Adequação dos processos de destilação e de troca iônica na redução dos teores de carbamato e etila em cachaças produzidas no estado do Rio de Janeiro**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Rio de Janeiro, 2006.

CARDELLO, H.M.A.B; FARIA, J.B. **Análise descritiva quantitativa de aguardentes de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho** (*Quercus álbum L.*). Ver. *Ciência e Tecnol. Alim.*, v.18, p.169 – 175, 1998.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F.; *Quim. Nova*, 26, 165, 2003.

CARDOSO, D.R., LIMA NETO, B.S., FRANCO, D.W., NASCIMENTO, R.F. do. **Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II.** *Química Nov*, v.26, n.2. São Paulo, 03/04 de 2003.

CARVALHO, SILVA S.P. **Cachaça, uma alegre história brasileira.** Caninha 51 Indústria e Comércio de Bebidas, 157p. São Paulo, 1988.

CAVALCANTI, M.G.R.P., COSTA, M.H.L.M.; JOBLONKA, F.H.; CARVALHO, M.P.M.; CORREA, T.B.S. **Envelhecimento de aguardente de cana.** *Bol. Téc. Cent. de Tecnol. Agríc. Alim.*, v.13, p.16-39, 1978.

CHAVES, J.B.P.; PÓVOA, M.E.B. **A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar.** In: MUTTON, M.J.R, MUTTON, M.A. **Aguardente de cana-produção e qualidade.** FUNEP, p.93 – 132. Jaboticabal, 1992.

FARIA, J. B. **Determinação dos compostos responsáveis pelo defeito sensorial das aguardentes de cana (*Saccharum ssp*) destiladas na ausência de cobre.** 99p. Tese (Livre Docência),. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

FARIA, J. B. **Sobre a produção de aguardente de cana.** Engarrafador Moderno. v6, n.40, p. 9-16, 1995.

FARIA, J.B. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.).** Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo - Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 88p. São Paulo, SP, 1989.

FRANCO, J.C.; SANTALLA, M.J.D.; RITUERTO, S.T.M.; ANTÓN, E.O.; QUINTELA, A.G.; *An. Med. Intern.* 20, 416, 2003.

GUYMON, F. P. **Higher alcohols in beverage brandy.** *Wines & Vines*, v. 53, n.I, p. 37 – 40, 1972.

HASHIZUME, T. **Considerações sobre ésteres nas bebidas alcoólicas.** *Instruções Técnicas*, n.9, p.109 – 21, 1976.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** 3.ed. v.1,p.341-6. São Paulo, SP, 1985.

LAWRENCE, J. F.; PAGE, B. D.; CONACHER, H. B. S.; *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 23, 457, 1990.

LEAUTÉ, R. **Distillation in alAmbic**. *American Journal of Enology and Viticulture*, V.41, n.1, p. 90-103, 1990.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W.; *Quim. Nova*, 17, 220, 1994.

LIMA, U. A. **Aguardentes**. In: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação** (Série biotecnologia). Edgard Blucher, v.5, cap 4, p. 79-102. São Paulo, 1983.

LIMA, U. A. **Estudo dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana**. 141p. Tese (catedrático). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1964.

LIMA, U. A. **Produção nacional de aguardentes e potencialidade dos mercados internos e externos**. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Eds). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. FUNEP, p.151-163. Jaboticabal, 1992.

LIMA, U.A. **Envelhecimento de aguardentes em grandes volumes**. *Rev. Bras. Beb. Alim.*, São Paulo, v.6, p.4-7, 1974.

LIMA, U.A. **Estudo dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana**. 141p. Tese (catedrático) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1964.

LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; *Engarrafador Moderno*, 33, 5, 1994.

MAIA, A. B. R. **Componentes voláteis da cachaça**. Piracicaba: Sociedade Tecnologia Álcool e Bebidas. v. 12, p. 29-34, 1994.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, C. **Sensory evalution techniques**. Boca Raton: CRC, 281p, 1987.

MOSHA, D.; WANGABO, J.; MHINZI, G.; *Food Chem.* 57, 205, 1996.

NIKÄNEN, L., NIKÄNEN, I. **Distilled beverages**. In: **Flavour of foods and beverages**. p. 547 – 580, 1994.

NOGUEIRA, A. M. P; VENTURINI FILHO, W.G. **Aguardente de Cana**. Botucatu, 2005. Disponível em www.fca.unesp.br/intranet/arquivos/waldemar/Aguardente%20de%20Cana%20-Completo.pdf. Acesso em 20/fev de 2007.

NOVAES, F. V. **Noções básicas sobre a teoria da destilação**. ESALQ/Depto de Ciências e Tecnologia Agroindustrial, 22p. Piracicaba, 1994.

OUGH, C. S.; J. AGRIC. *Food Chem.*, 24, 323, 1976.

PEREIRA, J.A.M.; ROSA, C.A.; FARIA, J.B. **Cachaça de Alambique**. LK Editora e Comunicação, 180p. Brasília (DF), 2006.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C.; *Quim. Nova*, 19, 290, 1996.

SIMPSON, A. C. **Manufacture of brandy**. *Process Biochemistry*, v.6, n. 12, p.25, 1971.

SOUZA, L. G. de; LLISTÓ, A. M. S. M. **Alguns componentes do coeficiente não alcoólico das aguardentes de cana. Determinação em cromatografia gasosa**. Brasil Açucareiro, v. 91, n.3, p. 13-16, 1978.

STONE, H.; SIDEL, J. **Sensory evaluation practices**. New York: Academic Press, 338p, 1993.

SUOMALAINEN, H. LEHTONEN, M. **The production of aroma compounds by yeast**. *J. Inst. Brew.* v. 85, p. 149-156, 1979.

SUOMALAINEN, H. **Yeast esterases and aroma esters in alcoholic beverages**. *Journal of the Institute of Brewing*. V. 87, p. 296 – 300, 1981.

TFOUNI, S.A.V.; VITORINO, S.H.P.; TOLEDO, M.C.F. **Efeito do processamento na contaminação de cana-se-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, vol.27, n.1. Campinas, jan./mar. 2007

WAGGONER, D. J.; BARTNIKAS, T. B.; GITTILIN, J. D.; NEUROBIOL. Dis., 6, 221, 1999.

WHO – World Health Organization. Rome. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives..** 47p. 2005.

WHO – World Health Organization. **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. environmental Health Criteria**, Geneva, n. 202, 1998.

YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana** (série fermentações industriais, nº2). Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 93 p. Campinas, SP, 1995.

YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”. p. 2, 23-26 e 42. Campinas, 1995.

YOKOYA, F. **Fabricação de aguardente de cana**. Campinas: Fundação tropical de pesquisas e tecnologia “André Tosello”, 92p. (Série Fermentações Industriais, nº2), 1995.

ZIMMERLI, B.; SCHLATTER, J.; MUTAT. Res., 259, 325, 1991.