



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Araraquara

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO
Área Ciência de Alimentos

Tese de Doutorado

Efeito da adição de açúcares e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial de amostras de cachaça obtidas tradicionalmente e por redestilação.

Vitor Rocha dos Santos

ARARAQUARA

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Araraquara

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO
Área Ciência de Alimentos

Efeito da adição de açúcares e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial de amostras de cachaça obtidas tradicionalmente e por redestilação.

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito para obtenção do título de DOUTOR em Ciências dos Alimentos.

Doutorando: Ms.Vitor Rocha dos Santos
Orientador: Prof. Dr. João Bosco Faria

ARARAQUARA

2015

Ficha Catalográfica

Elaborada Pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP – Campus de Araraquara

S237e Santos, Vitor Rocha dos
Efeito da adição de açúcares e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial de amostras de cachaça obtidas tradicionalmente e por redestilação / Vitor Rocha dos Santos – Araraquara, 2015
108 f.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição
Orientador: João Bosco Faria

1. Cachaça. 2. Redestilação. 3. Envelhecimento. 4. Cobre. 5. Carbamato de etila. 6. Análise sensorial. I. Faria, João Bosco, orient. II. Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. JOÃO BOSCO FARIA - Orientador

Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do
Câmpus de Araraquara da UNESP

Prof. Dr. ANDRÉ RICARDO ALCARDE

Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de
Agricultura Luiz de Queiroz Câmpus de Piracicaba da USP

Prof. Dr. RICARDO AUGUSTO BONOTTO BARBOZA

Departamento de Administração de Empresas do Centro Universitário de Araraquara -
UNIARA

Prof.^a Dra. DANIELA CARDOSO UMBELINO CAVALLINI

Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do
Câmpus de Araraquara da UNESP

Prof. Dr. DALTON GERALDO GUAGLIANONI

Professor Aposentado do Departamento de Ciências da Educação da Faculdade de
Ciências e Letras do Câmpus de Araraquara da UNESP

DEDICO:

Dedico esta tese a minha família pelo apoio incondicional, encorajamento, amor e pelos ensinamentos que formaram os alicerces de minha história.

Ao meu tio Francisco, que me apresentou aos encantos da ciência.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas/UNESP, pela oportunidade de realização do trabalho e conhecimento adquirido.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Alimentos e Nutrição, especialmente ao Professor Doutor João Bosco Faria, meu orientador e amigo, que com tanta presteza colaborou para esta tese.

Aos amigos de laboratório pela ajuda nas análises sensoriais, pelas conversas e discussões.

Aos amigos de Unesp, companheiros do curso de Ciências Sociais, que acompanharam todo este processo de estudos em áreas distintas, obrigado pela paciência e por todo apoio.

Aos amigos de longa data, pelas conversas, conselhos e paciência, amigos sem os quais eu não seria nada.

Aos meus pais, irmã, sobrinha e a toda família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

À minha amada namorada Josy, por todo amor, carinho e compreensão.

Aos funcionários de toda Unesp/Araraquara, pela amizade, pelo ótimo trabalho realizado em todos os setores da universidade.

À Capes pelo suporte financeiro.

A empresa Dulcini[®] pela doação do açúcar líquido utilizado neste trabalho.

RESUMO

Diante das novas exigências do mercado consumidor de cachaça, os produtores começam a se preocupar em agregar maior valor à bebida, investindo em novas tecnologias, aperfeiçoamento de pessoal, no controle de qualidade e oferecendo embalagens mais sofisticadas.

Práticas como adição de açúcar, redestilação e envelhecimento tem sido utilizadas como formas de padronizar e melhorar as características sensoriais da bebida, visando reduzir o forte sabor de etanol e eventuais defeitos sensoriais, buscando assim uma melhor qualidade do produto final.

Foi objetivo deste estudo avaliar o efeito de adição do açúcar refinado tradicional e de açúcar líquido, na qualidade sensorial da cachaça, comparando-se amostras obtidas tradicionalmente e redestiladas envelhecidas ou não.

As amostras analisadas foram obtidas a partir de um mesmo lote de aguardente tradicionalmente destilada e redestilada, acrescidas de 0.5% de açúcares (refinado e líquido), e submetidas à testes triangulares buscando uma análise comparativa entre os efeitos do uso de açúcares.

As amostras, tradicional e redestilada, foram envelhecidas em tonéis de carvalho por um período de três anos.

Estes processos deram origem às amostras: 1 – Tradicional sem adição de açúcar; 2 – Tradicional com adição de 5 g/L de açúcar líquido; 3 – Redestilada sem adição de açúcar; 4 – Redestilada com adição de 5 g/L de açúcar líquido; 5 – Tradicional sem açúcar, envelhecida 1 ano; 6 – Redestilada sem açúcar envelhecida 1 ano; 7 – Tradicional sem açúcar envelhecida 3 anos e 8 – Redestilada sem açúcar envelhecida 3 anos.

As amostras acima referidas foram avaliadas sensorialmente através de teste de aceitação em relação aos parâmetros: cor, aroma, sabor, gosto doce e impressão global, além da atitude de compra. O perfil dos voláteis das amostras tradicional e redestilada também foram determinados, buscando uma comparação entre as amostras, frutos do processo de redestilação. Foram analisados também os teores de cobre e carbamato de etila das amostras tradicional e redestilada, buscando acompanhar seus teores devidos aos efeitos dos processos de redestilação e de envelhecimento.

Os resultados demonstraram não haver diferença significativa entre os efeitos dos açúcares refinado e líquido nas cachaças tradicionais e redestiladas, no entanto o

processo de envelhecimento se mostrou mais eficiente uma vez que apresentou boa aceitação das amostras envelhecidas, tanto tradicionais como redestiladas. A prática da redestilação se mostrou eficiente para diminuição dos teores de cobre e de carbamato de etila, no entanto, toneis já saturados internamente com cobre podem contaminar a bebida nele armazenada, possibilitando assim a formação de carbamato caso haja a presença de seus precursores.

Palavras-chave: Cachaça, redestilação, envelhecimento, cobre, carbamato de etila, adição de açúcar, análise sensorial

ABSTRACT

Due to the demands of the new cachaça consumer market, the producers started worrying about adding value to the drink, investing in new technologies, staff improvement, quality control and offering more sophisticated packaging.

Practices like the sugar adding, redistillation and ageing have been used like standard ways and to improve the sensorial characteristics of the drink, aiming to decrease the strong taste of ethanol and potentially sensorial defects, targeting on the improvement of the quality in the final product.

This study assessed the effect of the traditional refined sugar addition and of the liquid sugar in the sensorial quality of the cachaça, comparing traditional samples and redistilled, aged or no.

The analyzed samples were obtained from the same traditionally distilled and redistilled brandy lot, added of 0,5% of sugars (refined and liquid), subjected to triangular tests aiming at a comparative analysis between the effects of the use of sugars.

The samples, traditional and redistilled were aged in oak barrels for three years.

These processes originated the samples: 1 – Traditional with no addition of sugar, 2 – Traditional adding 5g/L of liquid sugar, 3 – Redistilled with no addition of sugar, 4 – Redistilled adding 5g/L of liquid sugar, 5 – Traditional without sugar aged for 1 year, 6 – Redistilled without sugar aged for 1 year, 7 – Traditional without sugar aged for 3 years and 8 – Redistilled without sugar aged for 3 years.

These samples were sensorially assessed by acceptance test, according to these parameters: color, flavour, taste, sweet taste and global impression, in addition to the purchasing behavior. The volatiles' profile of the traditional and redistilled samples was determined too, aiming to compare the samples taken from the redistillation process.

The levels of copper and ethyl carbamate from the traditional and redistilled samples were analyzed too, in order to follow the right level of the redistillation and ageing processes.

The results showed that there is no significant difference between the effects of the refined and liquid sugars in the traditional and redistilled cachaça, however the process of ageing is more efficient since presented a good acceptance of the ageing samples, both traditional and redistilled.

The practice of the redistillation is efficient to decrease the levels of copper and ethyl carbamate, on the other hand, barrels which are already internally saturated with copper can contaminate the drink in it, enabling the formation of carbamate if there is its precursors presence.

Key words: Cachaça, redistillation, ageing, copper, ethyl carbamate, sugar addition, sensorial analysis

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 1 – Principais mercados de destino da cachaça, em volume.....	25
Figura 2 – Principais mercados de destino da cachaça, em valor.....	26
Figura 3 – Equação simplificada do processo fermentativo.....	32
Figura 4 – Fórmula estrutural (a) e molecular (b) do CE.....	42
Figura 5 – Formação de carbamato de etila a partir do íon cianeto.....	44

CAPÍTULO III

Figura 1 – Ficha de aplicação do teste triangular.....	58
--	----

CAPÍTULO IV

Figura 1 – Ficha de avaliação para teste de aceitação das amostras de cachaça.....	82
--	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO III

Tabela 1 – Teores de alguns compostos presentes nas amostras de cachaça.....63

Tabela 2–Teores de cobre e carbamato de amostras de cachaça tradicional e redestilada.....66

CAPÍTULO IV

Tabela 1 – Medianas obtidas no teste de aceitação das amostras de cachaça tradicionais e redestiladas, com ou sem adição de açúcar e envelhecidas.....85

Tabela 2 – Intenção positiva e negativa em relação a atitude de compra das amostras analisadas.....91

Tabela 3 – Teores de alguns compostos presentes nas amostras de cachaça.....93

Tabela 4 – Teores de cobre e carbamato de etila presentes nas amostras de cachaça.....98

LISTA DE GRÁFICOS

CAPÍTULO III

Gráfico 1 – Frequência de consumo de bebidas alcoólicas dos consumidores.....	61
Gráfico 2 – Caracterização dos consumidores em relação ao sexo.....	61
Gráfico 3 – Número de respostas corretas necessárias para estabelecer significância no Teste Triangular.....	62
Gráfico 4 –Representação gráfica dos valores obtidos para o parâmetro acidez volátil.....	64
Gráfico 5 – Teor de cobre encontrado nas amostras tradicional e redestilada.....	67
Gráfico 6 - Teor de carbamato de etila encontrado nas amostras tradicional e redestilada.....	67

CAPÍTULO IV

Gráfico 1 – Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo COR para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	86
Gráfico 2 – Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo AROMA para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	87
Gráfico 3 – Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo SABOR para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	88
Gráfico 4 – Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo GOSTO DOCE para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	89
Gráfico 5 - Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo IMPRESSÃO GLOBAL para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	90
Gráfico 6 – Frequência Absoluta dos consumidores segundo a intenção de compra das cachaças. Araraquara/SP, 2015.....	92
Gráfico 7 – Teor de cobre encontrado nas amostras tradicional, tradicional envelhecida um ano e tradicional envelhecida três anos.....	99
Gráfico 8 – Teor de cobre encontrado nas amostras redestilada, redestilada envelhecida um ano e redestilada envelhecida três anos.....	99

Sumário

RESUMO	06
ABSTRACT	08
LISTA DE FIGURAS	09
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE GRÁFICOS	11
 CAPÍTULO I	 14
INTRODUÇÃO e JUSTIFICATIVA	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
INTRODUÇÃO	17
 CAPITULO II	 21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
RESUMO	22
ABSTRACT	23
Histórico da cachaça	24
Mercado	25
Legislação	28
Processo Produtivo	30
• Matéria Prima	30
• Preparo do Mosto	31
• Fermentação	32
• Destilação	34
• Bidestilação e Redestilação	36
• Padronização	37
• Envelhecimento	37
Análise Sensorial	39
Qualidade da Cachaça	41
• Contaminantes	41
✓ Cobre	41
✓ Carbamato de Etila	42
Referências Bibliográficas	45
 CAPÍTULO III	 50

EFEITO DO PROCESSO DE REDESTILAÇÃO EM AMOSTRAS DE CACHAÇA E PERCEPÇÃO SENSORIAL ENTRE AÇÚCARES (LÍQUIDO E REFINADO) EM AMOSTRAS TRADICIONAIS E REDESTILADAS. _____	50
RESUMO _____	51
ABSTRACT _____	52
INTRODUÇÃO _____	53
MATERIAL E MÉTODOS _____	55
MATERIAL _____	55
MÉTODOS _____	56
Análise Sensorial - Teste triangular _____	56
Determinação físico-químicas _____	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	60
Análise Sensorial - Teste triangular _____	60
Composição Físico-química _____	63
CONCLUSÃO _____	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	70
 CAPÍTULO IV _____	 72
EFEITO DA ADIÇÃO DE AÇÚCAR E DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO NA QUALIDADE SENSORIAL DE AMOSTRAS DE CACHAÇA OBTIDAS TRADICIONALMENTE E POR REDESTILAÇÃO. _____	72
RESUMO _____	73
ABSTRACT _____	75
INTRODUÇÃO _____	76
MATERIAL E MÉTODOS _____	78
MATERIAL _____	78
MÉTODOS _____	80
Teste de aceitação _____	80
Determinações físicas e químicas _____	83
RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	85
Análise Sensorial _____	85
Composição Físico-química _____	93
CONCLUSÕES _____	103
AGRADECIMENTOS _____	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	105
ANEXO I - Tabela para o teste triangular _____	108

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO e JUSTIFICATIVA

RESUMO

O setor produtivo da cachaça se mostra muito promissor quanto às previsões relativas a seu mercado consumidor interno e principalmente externo. Espera-se que, cada vez mais os brasileiros passem a valorizar o produto como nossa bebida típica nacional e mostrem orgulho em consumi-la. Nossa aguardente é muito apreciada por possuir aroma e sabor característicos, muitas vezes modificados através do armazenamento em recipientes de madeira, que transferem compostos de sua estrutura à bebida melhorando assim sua qualidade sensorial.

No entanto, sua exportação ainda é reduzida, principalmente, pelo fato da aguardente brasileira não apresentar um padrão de qualidade compatível com o exigido no mercado externo.

Neste sentido, estudos visando a melhoria do produto estão sendo realizados, buscando relacionar as práticas de adição de açúcar, redestilação e envelhecimento como técnicas que em conjunto ou separadamente, possam agregar a qualidade desejada ao produto final.

Palavra chave: Cachaça, história, mercado, produção

ABSTRACT

The production of cachaça sector appears very promising as the estimates of its consumer market, mainly domestic and foreign. It is expected that more and more Brazilians start to value the product as our national typical drink and show their pride in consuming it. Our spirit is much appreciated for possessing characteristic aroma and flavor, often modified through its storage in wooden containers, which transfer existing compounds in structure to drink, thus improving their sensory quality.

However, their export is still low mainly because the Brazilian brandy not present standard of quality required in foreign markets.

In this sense, studies aimed at improving the product are being conducted throughout the country, not being different, this study seeks to relate the sugar adding practices, re-distillation and aging as techniques that together or separately can add the desired quality of the final product .

Keyword: Cachaça, history, market, production

INTRODUÇÃO

O segmento produtivo da cachaça se mostra muito promissor quanto às previsões relativas a seu mercado consumidor. Espera-se que, cada vez mais os brasileiros passem a valorizar o produto como nossa bebida típica nacional e mostrem orgulho em consumi-la. Conforme avaliação realizada pela Federação Nacional das Associações de Produtores de Cachaça de Alambique (FENACA), divulgada pelo SEBRAE (2014), os consumidores das classes A e B descobriram a cachaça como produto de qualidade, passando a assumir o consumo dessa bebida, antes tratada como direcionada somente às classes menos favorecidas.

Nesse sentido, a cachaça carrega o título de bebida típica brasileira, com forte apelo comercial junto aos estrangeiros. Destaca-se que, segundo estimativas do Centro Brasileiro de Referência da Cachaça, divulgadas pelo SEBRAE (2014), a cachaça é o terceiro destilado mais consumido no mundo, atrás somente da vodca e do soju (bebida destilada originária da Coreia e feita de arroz), porém apenas em torno de 1% da nossa produção nacional de cachaça é exportada, sendo praticamente metade do volume total produzido comercializado a granel. Além disso, cabe ainda destacar que a cachaça, dadas suas características sensoriais, é um dos poucos destilados do mundo com potencial para elevar suas vendas no campo internacional. Além do reconhecimento pela Organização Internacional do Comércio em 2012, os Estados Unidos reconheceram publicamente a cachaça como produto tipicamente brasileiro, fato que tem facilitado a exportação para o país e a exploração de oportunidades nesse mercado, inclusive servindo de referência para o comércio com outros países (SEBRAE, 2014).

A aguardente de cana é muito apreciada por possuir aroma e sabor característicos, muitas vezes modificados através de sua estocagem em recipientes de

madeira, que transferem compostos existentes em sua estrutura à bebida, melhorando assim sua qualidade sensorial. Tais modificações dependem do tempo de armazenamento e das condições de estocagem, determinadas pelas características do tonel e pelas condições ambientais da adega (CARDELLO, 2000).

Apesar do exposto a exportação da cachaça ainda é reduzida, principalmente, pelo fato da aguardente brasileira não apresentar padrão de qualidade, principalmente devido às condições técnicas dessa agroindústria, que deixa ainda muito a desejar, salvo raras exceções. Evidentemente, a razão dessa situação se baseia na falta dos conhecimentos básicos dos responsáveis e de tecnologias que lhes permitam a obtenção de um produto de qualidade superior, aliada a um melhor rendimento industrial e comercial.

Diante das novas exigências do mercado, os produtores já começam a se preocupar em agregar maior valor à bebida, investindo em novas tecnologias e aperfeiçoamento de pessoal, no controle de qualidade e também investindo em embalagens mais sofisticadas, com o objetivo de inserir a cachaça nos melhores pontos de consumo do país ao lado das outras bebidas destiladas já consagradas no país e no mundo.

Assim, práticas como adição de açúcar, redestilação e envelhecimento em barris de madeira vem sendo, cada vez mais, utilizadas na produção da cachaça.

A adição de açúcar tem sido utilizada como uma forma de padronizar o sabor de algumas bebidas destiladas, visando reduzir o forte sabor do etanol e eventuais defeitos sensoriais (CARDELLO e FARIA, 2000).

No caso da cachaça, a legislação brasileira permite a adição de até 6g de açúcar por litro, como procedimento normal de padronização dessa bebida, entretanto quando

explicitado no rótulo o termo “adoçada” a adição de açúcar pode atingir até 30g/L (BRASIL,2005).

Tal prática está também relacionada com outro problema tecnológico, que tem preocupado muito os produtores, ou seja, o posterior aparecimento de flocos, nas aguardentes já engarrafadas e colocadas no mercado. Tal defeito que compromete a aparência de várias bebidas alcoólicas pode ter diversas origens (SIELBERG, 1999), porém no caso da cachaça brasileira, está principalmente relacionada com a prática de adicionar açúcar ao destilado (ISIQUE, 1999).

Outra prática que vem sendo adotada, como citado acima, é a redestilação, prática que consiste em redestilar cachaças prontas (38-48% de álcool) após diluição, a valores em torno de 30% de álcool ou menos, visando assim corrigir defeitos sensoriais, visando a obtenção de um produto com características mais neutras e menos agressivas.

A qualidade de uma bebida destilada é julgada pela sua cor, aroma e sabor. Essas características sensoriais não dependem apenas da matéria-prima utilizada ou das etapas de sua produção (fermentação e destilação), mas estão também intimamente ligadas ao processo de envelhecimento, pratica que no caso do armazenamento de bebidas alcoólicas em barris de madeira resulta em melhorias sensíveis e significativas do produto. Estas mudanças são causadas por várias reações químicas e físicas, que distinguem a maturação de destilados envelhecidos em barril de madeira, daqueles produtos simplesmente guardados em recipientes fechados, feitos de vidro ou aço inoxidável (SPOTO; LEÃO; BRITO, 2011).

A etapa de envelhecimento em barris de madeira, cada vez mais adotada, tem se mostrado de grande importância para a valorização da bebida, sendo responsável por uma significativa melhoria sensorial da bebida, apesar da cachaça recém-destilada já apresentar qualidades sensoriais de uma bebida pronta para o consumo. Nesse sentido, e

considerando-se os efeitos sensoriais da adição de açúcar e do envelhecimento das cachaças (SANTOS; FARIA, 2011), é possível supor que essas práticas podem representar métodos eficazes para uma melhoria significativa do produto final.

Neste sentido, torna-se de grande importância o avanço de estudos que visam o desenvolvimento da bebida, buscando uma melhor qualidade e padronização da bebida.

Neste trabalho buscamos utilizar técnicas e processos que embora conhecidos pelos produtores, ainda apresentam resistências quanto a sua aplicação. Visamos no presente estudo avaliar se estes processos e práticas, trabalhados em conjunto ou separadamente, podem agregar valor a bebida, melhorando sua qualidade e padronização, assim como verificar a presença de contaminantes, tais como cobre e carbamato de etila e formas de garantir sua diminuição ou até eliminação.

Desta forma, o principal objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da adição de diferentes tipos de açúcar (refinado e líquido) e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial da cachaça tradicional e redestilada.

Para tanto, amostras de cachaça tradicionais e redestiladas, adicionadas com diferentes tipos de açúcar e envelhecidas ou não, foram comparadas do ponto de vista sensorial e de sua composição química.

Buscamos ainda verificar a existência de diferenças sensoriais significativas entre o uso de açúcares refinado e líquido e seu efeito na aceitação de amostras de cachaças tradicional e redestilada.

Nesse sentido pretendemos comparar também os perfis de voláteis e de eventuais contaminantes presentes nas amostras tradicionais e redestiladas, envelhecidas e sem envelhecer.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

RESUMO

As primeiras aguardentes brasileiras foram obtidas a partir do melaço de açúcar, resíduo dos engenhos aqui instalados pelos colonizadores portugueses, que posteriormente, adaptaram a técnica da produção da bagaceira para a produção dos primeiros destilados de cana de açúcar. Com a produção basicamente rural, a cachaça começa a ser produzida em maior escala após a II Guerra Mundial, com seu consumo aumentando consideravelmente. Hoje, temos a capacidade de produção em torno de 1.2 bilhão de litros, possuindo mais de 2 mil produtores da bebida (IBRAC, 2015).

No entanto, segundo BARBOZA (2011), as inovações, na produção de cachaça, vem sendo introduzidas mais intensamente nas duas últimas décadas, buscando uma melhor qualidade da bebida com interesse de aumentar sua exportação. Desta forma, práticas como envelhecimento, dupla-destilação e adição de açúcares, dentre outras, vem sendo estudadas e aplicadas na produção da bebida, juntamente com estudos baseados em análises sensoriais que buscam traçar os perfis sensoriais dessa bebida.

Assim, inúmeros trabalhos tem sido elaborados afim de contribuir com este desenvolvimento, visando não somente melhorar a qualidade da bebida, como também eliminar problemas relacionados com contaminantes como cobre e carbamato de etila, que representam, sem dúvida, importantes barreiras para alcançar novos mercados pelo mundo.

Palavras-chave: Cachaça, revisão, redestilação, envelhecimento, contaminantes

ABSTRACT

The first Brazilian brandies were obtained by sugar molasses from the mills settled by the Portuguese colonizers which after adapted the “bagaceira” production technique to the production to obtain the first sugar cane distilled spirit. Due to its basically rural production characteristic, the cachaça started being produced in large scale after the II World War, with substantial consume improvement. Nowadays, we have the capacity to produce around 1.2 billion liters, having more than 2 thousand producers (IBRAC, 2015).

Besides, according to BARBOZA (2011) innovations in the cachaça production have been introduced especially in the last two decades, aiming at improving the quality of the drink and enhance the export rates. Thus, practices like ageing, double distillation and sugar addition, among others, have been studied and applied in its production, along with studies based on sensorial analysis in order to define the sensory profile of the drink.

In consequence, many studies have been elaborated in order to contribute to its development, aiming at not only improve the drink’s quality but also to eliminate the problems related to the polluters like copper and ethyl carbamate which represent important barriers to reach new markets around the world

Key words: Cachaça, revision, redistillation, ageing, pollutants

Histórico da cachaça

A produção de cachaça baseia-se na transformação dos açúcares presentes no mosto da cana em álcool etílico, componentes secundários e dióxido de carbono, devido à ação de determinadas leveduras que catalisam essa etapa, seguida por processos de destilação, durante a qual é obtida a bebida propriamente dita (CARDOSO, 2013).

A aguardente de cana surgiu nos primórdios de nossa colonização, logo que os canaviais foram plantados e os engenhos de açúcar passaram a moer cana, tendo desde então participação importante em nossa economia (BIZELLI et al., 2000).

As primeiras aguardentes brasileiras foram obtidas a partir do melaço de açúcar, resíduo dos engenhos aqui instalados pelos colonizadores portugueses. O primeiro deles foi construído em Santos, SP, por Martim Afonso de Souza, donatário da Capitania de São Vicente, em 1534 (LIMA, 1999). Não se sabe, porém, quando os portugueses, conhecedores da técnica de produção da bagaceira, improvisaram os primeiros alambiques para destilar o melaço fermentado e nem onde, no vasto litoral do Brasil, foi obtida a primeira cachaça brasileira.

De acordo com Lima (1983) até o final da II Guerra Mundial, a indústria da cachaça era essencialmente rural, envolvendo um grande número de fábricas rudimentares, tecnicamente atrasadas e com pequeno volume de produção. Geralmente, o próprio proprietário da fábrica, com ajuda da sua família, plantava a cana e comercializava a aguardente que produzia. Poucos produtores engarrafavam seu produto e quase não havia engarrafadores exclusivos.

O aumento da população e do consumo pós-guerra, juntamente com o hábito de beber cachaça, já incorporado ao jeito brasileiro de viver, levou ao aumento das

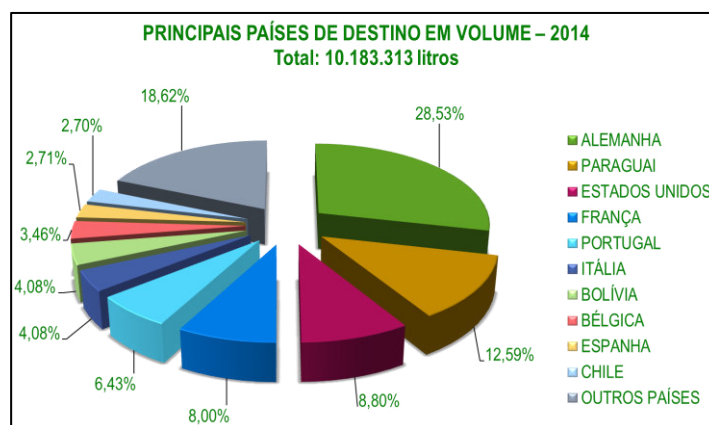
lavouras de cana-de-açúcar e da capacidade de produção das destilarias. Os pequenos alambiques passaram a ceder lugar para as grandes instalações, equipadas com colunas de destilação contínua e também surgiram as grandes engarrafadoras, com marcas comerciais próprias, hoje espalhadas por todo o país (LIMA, 1983).

Mercado

Segundo dados do Instituto Brasileiro da Cachaça –IBRAC- (2015), o Brasil possui quase 2.000 produtores devidamente registrados, com 4.000 marcas. Estima-se que esses produtores possuam uma capacidade instalada de produção de aproximadamente 1,2 bilhão de litros anuais da bebida, porém, atualmente são produzidos aproximadamente 800 milhões de litros por ano.

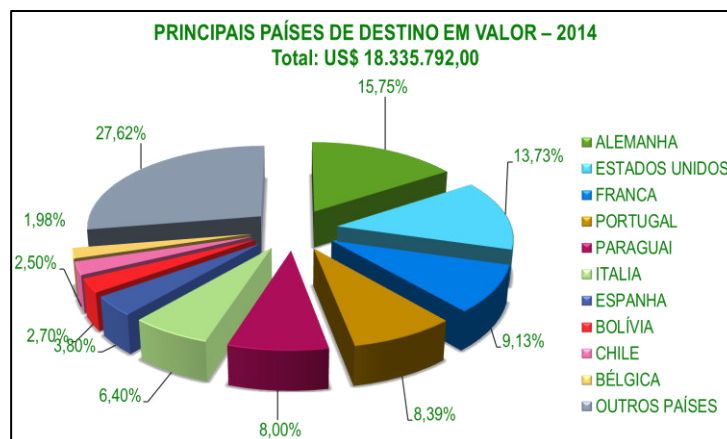
Em 2014 a cachaça foi exportada para 66 países. Atualmente são mais de 60 empresas exportadoras, gerando uma receita de US\$ 18,33 milhões (10,18 milhões de litros). Comparando-se os números, observa-se que em 2014, houve um aumento de mais de 10% em relação à 2013, como também um aumento de mais de 10% no volume, sendo exportado um total de 10,18 milhões de litros em 2014 (IBRAC, 2015).

Os principais mercados de destino da cachaça, em volume exportado, estão apresentados na Figura 1. Na Figura 2, encontram-se os principais mercados de destino da cachaça, em valor.



Fonte: MDIC – ALICE WEB – NCM 2208.40.00/Elaboração: Instituto Brasileiro da Cachaça - IBRAC

FIGURA 1 – Principais mercados de destino da cachaça, em volume.



Fonte: MDIC – ALICE WEB – NCM 2208.40.00/Elaboração: Instituto Brasileiro da Cachaça - IBRAC

FIGURA 2 – Principais mercados de destino da cachaça, em valor.

As principais regiões produtoras de cachaça são: São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba e as principais regiões consumidoras: São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Ceará, Bahia e Minas Gerais (IBRAC, 2015).

Segundo Verdi (2006), predominam duas formas de produção de cachaça, a primeira que representa a produção em larga escala utilizando colunas de destilação e sofisticados recursos de análises laboratoriais, que são geralmente organizados por grandes grupos e a segunda baseada na produção de alambique, na qual este estudo está focado, mais artesanal e geralmente desenvolvida por pequenos produtores, de base familiar e com recursos mais modestos.

De acordo com BARBOZA (2011), apesar do crescimento observado nos últimos anos, a participação das exportações de cachaça no total da produção nacional ainda é ínfima. A falta de um padrão de qualidade da cachaça, que tem prejudicado as exportações, é resultado de problemas estruturais apresentados pela maioria dos pequenos produtores, tais como: falta de padronização do produto; produção informal (clandestinidade); isolamento; falta de empreendedorismo da produção familiar e produção e venda à granel.

As transformações ocorridas no setor nos últimos anos com vistas ao aumento da qualidade do produto vêm ampliando o seu consumo e consolidando, assim, o fim do preconceito que por tanto tempo persistiu sobre a bebida. A coroação dos esforços em prol do desenvolvimento do setor ocorreu em 21 de dezembro de 2001, quando o então presidente Fernando Henrique Cardoso sancionou o Decreto n. 4.062, definindo a expressão “cachaça” como vocábulo de origem exclusivamente brasileira. Essa iniciativa do governo brasileiro, além de conferir à bebida o status de patrimônio cultural do país, foi uma resposta aos Estados Unidos que haviam incluído a cachaça na mesma categoria do rum, prejudicando, com isso, a inserção da nossa bebida no maior mercado consumidor do mundo (BARBOZA, 2011).

Quando analisam-se os pequenos produtores de cachaça de alambique (foco deste estudo), pode-se dizer que este é um segmento que vem se adaptando às novas condições da concorrência, ao mesmo tempo em que vêm conquistando competitividade e preço. Dentre os principais fatores que contribuem para esse processo destacam-se o reconhecimento da denominação “cachaça” e a construção de normas e selos de qualidade nas várias esferas (nacional, estadual e regional) (BARBOZA, 2011).

Ainda segundo BARBOZA (2011), as inovações, tecnológicas ou não, na produção de cachaça, vem sendo introduzidas mais intensamente nas duas últimas décadas, abrangendo desde a matéria prima, passando pelos processos produtivos no campo e no processamento industrial e ainda pela apresentação final. Uma síntese das principais inovações na cadeia, segundo RODAS (2005) e BARBOZA (2011), inclui:

- Desenvolvimento de novas variedades de cana de açúcar;
- Controle de pragas e doenças na lavoura da cana de açúcar;
- Corte da cana na época adequada;
- Melhorias na qualidade do caldo extraído e no processo de fermentação;

- Separação correta das fases de destilação;
- Bidestilação e Redestilação;
- Acréscimo de filtros no processo de engarrafamento;
- Controle da qualidade de água adicionada à bebida;
- Melhoramento da etapa de envelhecimento;
- Clareamento do produto, eliminando ou diminuindo a adição de açúcares, corantes ou outros componentes;
- Qualidade das embalagens, melhorando assim a apresentação do produto final;

Todo o desenvolvimento e investimentos na área mostra a certeza que com um produto de melhor qualidade possamos alcançar novos mercados e consequentemente aumentar nossa produção.

Legislação

De acordo com a Legislação Brasileira (Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005), a aguardente de cana é definida como “bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a vinte graus Celsius, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose”.

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume a vinte graus Celsius, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose. Quando a adição de açúcar for superior a seis gramas e até trinta gramas por litro, a bebida deverá conter no rótulo a designação “adoçada” (BRASIL, 2005).

No sentido de desenvolver a cadeia produtiva e de promover a qualidade e a sustentabilidade do produto de maneira padronizada e controlada, a Instrução Normativa nº 24 de 08 de setembro de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2005b) e a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 também do MAPA (BRASIL, 2005a) aprovam, respectivamente, o Manual Operacional de Bebidas e Vinagre e o Regulamento Técnico que fixa os Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça. O primeiro deles disponibiliza o Modelo de Manual da Qualidade, o Protocolo de Validação de Métodos Físico-Químicos, o Protocolo de Cálculo da Incerteza Associada às Medições e os Métodos de Análise de Bebidas Fermentadas, Destiladas, Não Alcoólicas e do Vinagre, que passam a constituir padrões oficiais para análise físico-química de bebidas e vinagre.

A Instrução Normativa nº 13 determina a Composição Química e Requisitos de Qualidade para Aguardente de Cana e Cachaça. “O Coeficiente de Congêneres (componentes voláteis “não álcool”, ou substâncias voláteis “não álcool”, ou componentes secundários “não álcool”, ou ainda impurezas voláteis “não álcool”) é a soma de:

- Acidez volátil (expressa em ácido acético, em mg/100 mL de álcool anidro);
- Aldeídos (expressos em acetaldeído, em mg/100 mL de álcool anidro);
- Ésteres totais (expressos em acetato de etila, em mg/100 mL de álcool anidro);
- Álcoois superiores (expressos pela soma de álcool n-propílico, álcool isobutílico e álcoois isoamílicos, em mg/100 mL de álcool anidro);
- Furfural + hidroximetilfurfural (expressos em mg/100 mL de álcool anidro).

O Coeficiente de Congêneres para Aguardente de cana e Cachaça não poderá ser inferior a 200 mg por 100 mL e também não poderá ser superior a 650 mg por 100 mL de álcool anidro, devendo observar-se os seguintes limites:

- Acidez volátil: máximo 150mg/100 de álcool anidro;
- Aldeídos totais: máximo 30 mg/100 de álcool anidro;
- Ésteres totais: máximo 200 mg/100 de álcool anidro;
- Soma dos álcoois isobutílico, isoamílicos, e n-propílico: máximo 360 mg/100 de álcool anidro;
- Soma de furfural e hidroximetilfurfural: máximo 5 mg/100 de álcool anidro.

A mesma Instrução Normativa define limites para Contaminantes Inorgânicos, tanto para a Aguardente de cana quanto para a Cachaça. Essas bebidas devem apresentar:

- Cobre em quantidade não superior a 5mg/L;
- Chumbo em quantidade não superior a 200µg/L;
- Arsênio em quantidade não superior a 100µg/L;
- Carbamato de etila não superior a 210µg/L .

Processo Produtivo

- **Matéria Prima**

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma das gramíneas mais cultivadas nas regiões tropicais e subtropicais do globo terrestre, devido a enorme contribuição sócio-econômica que representa a sua exploração, consequência da propriedade que essa planta apresenta de sintetizar e armazenar significativa quantidade de sacarose em seus tecidos de reserva. (NOGUEIRA & FILHO, 2005).

O principal constituinte da planta, cerca de 65 a 75% do peso da matéria fresca, é a água, sendo que para o acúmulo de 1 grama de matéria seca são necessários cerca de

125 gramas de água. Tais aspectos demonstram a importância das relações hídricas para a cultura (MUTTON; MUTTON, 2005).

A produção de cachaça é função da qualidade da cana processada e do seu teor de açúcares (sacarose, glicose e frutose) por ocasião da colheita. Assim, é essencial que a colheita se processe quando os colmos estejam com maior acúmulo de açúcares, ou seja, bem maduros (MUTTON; MUTTON, 2005).

A extração deste açúcar é normalmente efetuada por método de esmagamento direto da cana em moendas que devem prover a máxima extração de açúcar. De uma boa escolha de moenda depende, em grande parte, o próprio futuro da empresa, já que de sua eficiência extrativa dependerá o rendimento da fábrica (LIMA, 1983) e de seu bom desempenho, o funcionamento ininterrupto do processo industrial durante a safra (FARIA, 1995).

- **Preparo do Mosto**

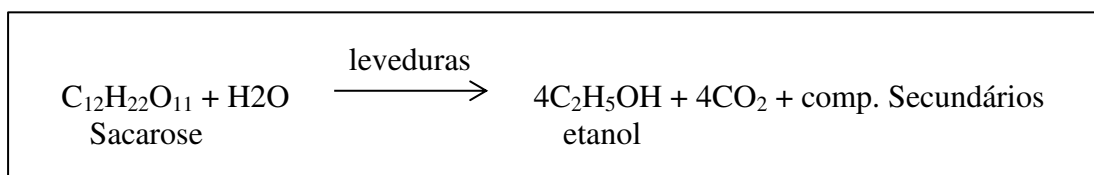
A obtenção de caldo de cana é realizada por trituração da matéria-prima com auxílio de moendas, seguido de filtração e decantação para a retirada de material particulado como impurezas. A garapa, como também é chamado o caldo de cana, apresenta em sua composição água (65%-75%), açúcares (11-18%), e em menores quantidades, substâncias nitrogenadas tais como: ceras, lipídios, pectinas, materiais corantes (clorofila, antocianinas, compostos polifénolicos) e sais minerais (MARTINI et al., 2011).

O Mosto, todo líquido capaz de fermentar, deve ser adequado para o processo de fermentação, este preparo tem por objetivo garantir uma quantidade ideal de açúcares fermentescíveis, uma menor contaminação inicial possível por microorganismos, pH adequado e nutrientes ótimos para o metabolismo da levedura (AQUARONE, 1983 apud CANTÃO, 2006).

O pH do caldo de cana é pouco ácido (4,8-6,0) e a alta concentração de nutrientes favorece também o desenvolvimento de microrganismos. Assim, antes de ser levado para a próxima etapa (fermentação), o caldo de cana precisa ser diluído com água potável, abaixando a concentração de açúcares para 15 ou 16 °Brix, visto que, concentrações elevadas, ao final do processo, podem inibir o metabolismo das leveduras, resultando em perdas e na produção de furfural durante a destilação. Finalmente, o caldo limpo e diluído passa a ser chamado de mosto, estando pronto para a adição do fermento (MARTINI et al., 2011).

- **Fermentação**

A fermentação é o processo de transformação do açúcar em etanol e CO², um processo anaeróbico catalisado por enzimas e realizado principalmente pelas leveduras (Figura 3).



Fonte: (MENDONÇA, 2014)

Figura 3: Equação simplificada do processo fermentativo

Na produção de cachaça, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é a predominante, sendo responsável pela maior parcela da fermentação. Além disso, metabólitos secundários também são produzidos, como glicerol, ácidos orgânicos, acetoína, álcoois superiores, acetaldeído, butilenoglicol etc. O cheiro e o sabor característicos na cachaça de alambique devem-se à presença desses metabólitos e de outras substâncias voláteis encontradas na complexa mistura da bebida (VIDAL et al., 2013).

A utilização de leveduras selvagens, ou seja, aquelas trazidas do campo com a própria cana, e presentes em equipamentos utilizados na moagem da cana de açúcar, pode interferir de maneira negativa na qualidade do produto final (CAMPOS et al., 2010).

Para que se tenha garantia de uma fermentação sadia, regular e com alto rendimento, é necessário introduzir ao mosto uma quantidade adequada de fermento de qualidade reconhecidamente boa. Esta quantidade inicial de levedura, segundo SCHWAN e CASTRO (2001) apud SOUZA (2009), chama-se de “inóculo”, “pé-de-cuba”, “pé-de-fermentação” ou “lêvedo”.

A fermentação inicia-se no momento em que o mosto entra em contato com as leveduras presentes no inoculo ou pé-de-cuba, a solução que contém o levedo alcoólico em suspensão e que representa cerca de 10-20% do volume total a ser fermentado (FARIA, 2000).

Este processo apresenta três fases bem distintas: a fase preliminar, que dura cerca de 4 horas, e apresenta intensa multiplicação celular, pequeno aumento da temperatura, baixa produção de gás carbônico e pequena produção de álcool; a fase principal ou tumultuosa que dura cerca de 12 a 16 horas, e na qual observa-se intensa produção de CO_2 , aumento de temperatura, aumento da porcentagem alcoólica, aumento da acidez, formação de espuma e redução significativa da densidade do meio, pela transformação dos açúcares em álcool e outros compostos líquidos e, finalmente a fase complementar que dura de 4 a 6 horas, e na qual ocorre o consumo dos açúcares que ainda estão disponíveis no meio e observando-se ainda aumento da acidez, redução da temperatura e do desprendimento de CO_2 , em virtude da menor formação de etanol, devido ao esgotamento do meio. Concluída a fermentação alcoólica, a superfície do líquido fica tranquila e limpa de espumas (FARIA, 2000; MUTTON; MUTTON, 2005).

A média de duração do processo é de 24 horas; decorrido esse tempo, as leveduras depositam-se no fundo da dorna. O sobrenadante, onde o Brix deve ser igual a zero, é retirado e levado para destilação. As leveduras são recicladas com adição de um novo mosto diluído à uma temperatura em torno de 30 °C, iniciando novamente o processo (SCHWAN; DIAS; DIAS, 2013 apud MENDONÇA, 2014).

- **Destilação**

O processo de destilação consiste em aquecer o mosto fermentado, produzindo vapores que são condensados por resfriamento, resultando na concentração e na purificação do etanol (SORATTO, 2007).

A destilação do vinho vai, portanto, promover a separação e a concentração dos compostos presentes, que por volatilização ou arraste a vapor, seguidos de condensação, vão constituir o destilado, cuja composição por sua vez, vai depender de inúmeros fatores, inclusive do tipo de destilador utilizado, do modo como foi conduzida a destilação e do tempo de destilação (LIMA, 1964).

O material presente na fabricação dos alambiques artesanais é o cobre. Esse metal é utilizado por apresentar algumas características vantajosas, como maleabilidade (consegue-se trabalhar facilmente com esse metal); boa condução térmica; resistência à corrosão (ocasionada pelo fogo e pelo vinho) e melhoria sensorial da bebida (reações favoráveis entre os componentes do vinho, catalisadas pelo cobre) (CARDOSO, 2013 apud MENDONÇA, 2014).

Apesar de estar presente na maior parte das unidades produtoras e de gerar cachaça de qualidade superior, o alambique de cobre exige cuidados para seu uso. A confecção do equipamento em cobre pode favorecer a contaminação da bebida, por arraste do metal para a cachaça, fenômeno já analisado por vários pesquisadores,

FARIA (1989) e NASCIMENTO, et al. (1998) e que pode causar riscos à saúde, como a catalisação dos precursores de carbamato de etila quando presentes.

Segundo SOUZA (2009), o flegma, produto principal da destilação do vinho é constituída por uma mistura hidralcoólica impura, cuja graduação depende do tipo de aparelho utilizado na destilação do vinho. A vinhaça é o resíduo da destilação do vinho, constituída de água, sais, células de levedura e bactérias, além de resíduos diversos. Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, o que possibilita a separação dos mesmos através da destilação.

O destilado pode ser então dividido em três frações: destilado de “cabeça”, que corresponde à fração formada pelos compostos mais voláteis (metanol, acetaldeído e acetato de etila), que corresponde às primeiras frações recolhidas na saída do alambique, com teor alcoólico superior a 60°GL. Esta fração normalmente é descartada, por conter vários componentes de aroma que possuem um impacto sensorial negativo, tais como acetaldeído e compostos sulfurados (CASSINI, 2004).

A segunda fração é a cachaça, a parte da bebida a ser comercializada, constituindo cerca de 75 a 80% do volume destilado que é recolhida até que o teor alcoólico atinja de 1,0 a 1,5 °GL acima do que é estabelecido para ser engarrafada, a fim de compensar perdas futuras, caso se deseje armazenar em barris ou envelhecer. É importante assegurar que essa fração apresente uma baixa concentração de substâncias tóxicas e compostos que diminuam a qualidade sensorial da bebida, bem como apresente concentrações aceitáveis de etanol e de compostos que sejam favoráveis ao sabor e aroma da cachaça (CARDOSO, 2013 apud MENDONÇA, 2014).

E por fim, o destilado de “cauda”, que também é conhecido como “água fraca”, que corresponde a última porção destilada, formada por compostos com pontos de ebulição maiores que 100°C (quando puros). Essa fração é separada quando a destilação

não é interrompida após a obtenção da aguardente, e geralmente é descartada (CASSINI, 2004).

O resíduo da destilação conhecido como vinhoto ou vinhaça é pobre em etanol e rico em água, podendo ser utilizado como repositor de minerais, na fertilização do solo, assim como na alimentação animal (SERAFIM et al., 2011).

Logo após a destilação, a cachaça não deve ainda ser comercializada, pois geralmente apresenta um “bouquet” irregular, que necessita de um período de descanso de dois ou três meses para estabelecer sua qualidade, sendo geralmente guardada em recipientes apropriados, em local fresco, protegido e evitando altas temperaturas (CHAVES, 1998 apud MENDONÇA, 2014).

- **Bi-destilação e Redestilação**

A dupla destilação é um processo que consiste em realizar duas destilações sucessivas, que podem ser efetuadas em um mesmo alambique ou em alambiques distintos. A dupla destilação permite a obtenção de uma aguardente com qualidade supostamente superior às provenientes de uma única destilação e com características sensoriais mais agradáveis. Esta melhoria da qualidade da aguardente duplamente destilada visa uma melhor separação de frações dos componentes indesejáveis, como é o caso dos aldeídos, metanol, ácido acético, carbamato de etila, e de outros compostos voláteis prejudiciais à qualidade sensorial da bebida e à saúde do consumidor (NOGUEIRA E VENTURINI FILHO, 2005 apud SOUZA, 2009).

Desta forma, visando uma melhor padronização do perfil dos compostos orgânicos secundários das aguardentes de cana produzidas em alambiques e com vistas a obter-se uma bebida sensorialmente diferenciada, com maior seletividade das frações desejadas, redução de acidez volátil, do teor de cobre e de aldeídos (ROTA, 2008), tem-

se adotado também a prática da redestilação de cachaças consideradas de baixa qualidade. Nesse caso aguardentes “prontas” são diluídas e novamente destiladas. Nesta segunda destilação são separadas as frações cabeça e cauda e somente utilizada a fração coração.

- **Padronização**

Visando ainda a padronização do produto, muitos produtores vêm adotando a adição de açúcar, que apresenta influência positiva na aceitação do produto final pelo consumidor, tanto em relação às cachaças tradicionalmente obtidas como também no caso das amostras duplamente destiladas (SANTOS; FARIA, 2011).

Os principais objetivos desta prática são: suavizar o sabor seco e ardente e a agressividade característica dos produtos recém destilados, homogeneizar e padronizar os *blends* de cachaça resultantes da mistura de aguardentes oriundas de diferentes origens (prática bastante utilizada pelos standardizadores), e eventualmente mascarar sensorialmente a acidez elevada das cachaças que tenham sofrido problemas de contaminação bacteriana durante a fermentação alcoólica do mosto, ou erros durante a sua destilação (AQUINO, 2009).

A aguardente assim obtida pode ser diretamente engarrafada ou passar ainda por um processo de envelhecimento.

- **Envelhecimento**

Após a etapa de destilação, a cachaça pode ser armazenada ou envelhecida em tonéis de madeira. O envelhecimento não é uma etapa obrigatória do processo; porém, representa etapa importante na produção de bebidas destiladas, agregando valor

econômico e influenciando a qualidade, pois altera acentuadamente a composição química, aroma, sabor e cor dessas bebidas (CATÃO et al., 2011).

De acordo com o MAPA, a aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana premium é o destilado 100% envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período mínimo de um ano e a aguardente de cana extra-premium é aquela 100% envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período mínimo de três anos (BRASIL, 2005a).

Na etapa de envelhecimento ocorrem reações químicas que geram ácidos e aldeídos aromáticos, cor e leve decréscimo do teor alcoólico. A madeira dos tonéis contribui, qualitativa e quantitativamente, com substâncias que são transferidas à bebida, variando de acordo com o tipo de madeira e com as substâncias químicas nelas contidas, tornando assim a cachaça mais suave e agradável (ALCARDE et al., 2010), diferente do produto recém destilado, que apresenta gosto ardente e seco (CASTRO NETO et al., 2005).

Durante o envelhecimento, a aguardente passa por inúmeras transformações físicas, químicas e sensoriais, incluindo as interações químicas dos componentes secundários entre si, com o etanol e com o oxigênio da atmosfera. Há também a incorporação de componentes solúveis extraídos da madeira do tonel como flavonóides e taninos e resultantes da decomposição parcial de macromoléculas da madeira (lignina, celulose, hemicelulose) em monômeros solúveis, principalmente aldeídos e ácidos fenólicos, que são incorporados à cachaça. Outros compostos importantes resultam da oxidação de aldeídos fenólicos que se convertem em ácidos fenólicos, assim como a

interação entre os ácidos fenólicos e álcoois da cachaça, gerando ésteres fenólicos, componentes oleosos e com aromas peculiares e agradáveis. A coloração também se altera progressivamente de amarelo-claro a amarelo mais intenso, com tonalidade dourada a avermelhada dependendo do tipo da madeira. Durante o envelhecimento há complexação entre componentes secundários que interagem preferencialmente com o etanol, caracterizando uma solução hidralcólica e o aumento progressivo da viscosidade e da oleosidade. Como resultado de todas essas transformações resultam as peculiaridades de aparência, cor, aroma, sabor e palatabilidade típicas de cada bebida (MAIA E CAMPELO, 2005 apud SOUZA, 2009).

Com base no exposto, pode-se reconhecer que o envelhecimento é sem dúvida uma etapa importante para melhorar os atributos de qualidade da cachaça, resultando um produto com qualidade não só compatível com as exigências do mercado externo como também necessário para ampliar nosso mercado interno, pois já está evidente o aumento do consumo de cachaças artesanais, com qualidades diferenciadas (FARIA, et al, 2003).

Análise Sensorial

Segundo PINHEIRO (2010), impulsionados pela necessidade de conquista de novos mercados, existe um esforço do setor produtivo e dos laboratórios de pesquisa visando a melhoria da qualidade da cachaça. A descrição qualitativa e quantitativa dos compostos químicos presentes em cachaça tem recebido constante atenção por parte de diversos grupos de pesquisa. No entanto, a caracterização da cachaça somente do ponto de vista químico, apesar de extremamente relevante, não é suficiente, necessitando ser complementada pelo conhecimento dos atributos sensoriais da bebida.

A definição das substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada é fundamental no monitoramento da produção, na modificação de suas

características e no controle de sua qualidade. A correlação entre os componentes responsáveis pelo aroma, sabor, cor e impressão global com a qualidade da bebida são objetos muito utilizados da análise sensorial, a principal forma de avaliar a aceitação das mesmas com base na percepção humana (PINHEIRO, 2010).

Os testes sensoriais são incluídos como garantia de qualidade na indústria de alimentos e bebidas por representarem medida multidimensional integrada. A análise sensorial é uma ciência multidisciplinar que tem por objetivos a identificação e quantificação das características sensoriais de bebidas e alimentos. Suas vantagens são: identificar a presença ou ausência de diferenças perceptíveis, definir características sensoriais importantes do produto de forma rápida, detectar particularidades não verificadas por outros procedimentos analíticos e, ainda, ser capaz de avaliar a aceitação de produtos (MUÑOZ et al., 1992).

Os testes afetivos que têm por objetivo conhecer a opinião de um determinado grupo de consumidores em relação a um ou mais produtos, compreendem os testes de preferência, que medem a preferência dos consumidores de um determinado produto sobre os demais e os testes de aceitação, que avaliam o quanto os consumidores gostam ou desgostam de um ou mais produtos (MEILGAARD et al., 1988 apud CAVALCANTI, 2009).

No caso da aguardente de cana numerosos trabalhos já utilizaram a análise sensorial para avaliar e comparar sua aceitação, bem como para estudar o efeito de modificações efetuadas durante o processo de produção, ou ainda, adição de açúcares durante o processo de obtenção da bebida, assim como o efeito do envelhecimento em tonéis de carvalho (CARDELLO E FARIA, 2000) e a utilização de processos de dupla destilação e resdestilação. Desta forma, neste trabalho, buscamos avaliar a influência e interação entre os processos de redestilação, envelhecimento e adição de açúcar.

Qualidade da Cachaça

- **Contaminantes**

Apesar de vários compostos considerados contaminantes serem detectados na cachaça ou constarem na legislação sobre a bebida, é importante destacar particularmente componentes como o cobre e o carbamato de etila. As condições de produção de cachaça e a interação entre estes dois componentes químicos tornam importante seu estudo e sua determinação nas cachaças (CARDOSO, 2003).

- ✓ **Cobre**

O cobre é um dos metais contaminantes da cachaça, seu limite permitido legal permanece 5 mg L^{-1} (BRASIL, 2005) e sua presença na bebida provém do material tradicionalmente utilizado na construção dos alambiques.

A contaminação ocorre durante o processo de destilação, pelo arraste do “azinhavre”, um carbonato básico de cobre $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, que se forma nas partes internas dos aparelhos de destilação, especialmente na serpentina e que, ao ser dissolvido pelos vapores alcoólicos condensados, levemente ácidos, vai contaminar o destilado (LUCENA, 1959 apud BIZELLI et al., 2000; FARIA, 1982).

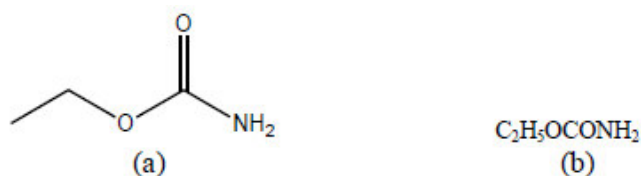
Nos alambiques, em quantidades normais, sua presença é desejável; pois contribui para a eliminação de certos odores desagradáveis, observados em aguardentes destiladas em alambiques confeccionados com materiais onde ele não está presente, como, por exemplo, os de aço inoxidável (CARDOSO, 2013 apud MENDONÇA, 2014).

Outra forma de reduzir os teores de cobre sem prejudicar a qualidade sensorial dos destilados é utilizar o processo de dupla destilação da cachaça, conforme proposto por NOVAES (1999) e confirmado por BIZELLI et al. (2000) e ROTA (2008).

✓ Carbamato de Etila

O carbamato de etila é o éster do ácido carbâmico, com fórmula molecular $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$, apresenta-se na forma de cristal incolor, inodoro, de sabor salino refrescante e levemente amargo, com ponto de fusão entre 48 e 50 °C, e ponto de ebulição entre 182 e 184°C, com peso molecular de 89,09 (MERCK, 2001). Em geral, o carbamato de etila (CE) é produzido industrialmente a partir do fosfogênio, da uréia ou da cianamida.

O composto é um contaminante presente nas bebidas, que tem despertado o interesse de estudiosos, visto que, pode trazer sérios problemas ao organismo devido a suas potencialidades genotóxicas e carcinogênicas. Na figura 4 estão representados suas formulas molecular e estrutural.



Fonte: (MENDONÇA, 2014)

Figura 4: Fórmula estrutural (a) e molecular (b) do CE

A presença do carbamato de etila, em níveis traço (<10 ppb), é comum em diversos alimentos e bebidas onde ocorrem processos fermentativos, como os vinhos, iogurtes, queijos e cervejas (NOVAES, 1997 apud BRUNO, 2006).

No Brasil, a presença de carbamato de etila em aguardentes de cana / cachaça foi regulamentada pela Instrução Normativa N° 13 (BRASIL, 2005a) e pela Instrução Normativa N° 28 (BRASIL, 2014), sendo o limite máximo estabelecido pela legislação brasileira igual a 210,0 μL^{-1} .

Uma forma natural da formação do CE envolve o ânion do ácido cianídrico, denominado íon cianeto (CN^-). Na maioria dos casos, o CE é formado a partir do cianeto por ação enzimática e clivagem térmica dos glicosídeos cianogênicos presentes em alguns vegetais, como cevada, mandioca, aveia, arroz, centeio, trigo, maçã e manga. Esse cianeto degradado enzimaticamente pode ser oxidado a cianato ($-\text{OCN}$), o qual reage com o etanol para formar o CE (LACHENMEIER et al., 2005; GALINARO et al., 2011; MENDONÇA, 2014).

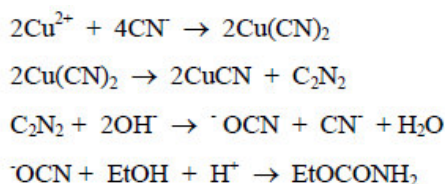
A formação do carbamato de etila, antes da etapa de destilação, não representa problema, pois o ponto de ebulição deste composto é entre 182 e 184°C e o processo de destilação o remove quase por completo das bebidas destiladas (ARESTA et al., 2001). Por isso, os níveis de carbamato de etila nesses produtos estão associados aos precursores nitrogenados que são conduzidos à bebida pela destilação e catalisados pelo cobre quando presente nas amostras (MACKENZIE et al., 1990; BRUNO, 2006; NOVAES, 1997; ARESTA et al., 2001; CAVALCANTI, 2009).

Na produção de cachaça, a sua formação pode ter um aumento potencial tanto na bebida armazenada em recipientes de madeira (tonéis) quanto armazenada em vidros (ANJOS, et al., 2011).

O precursor de maior importância para a formação do carbamato de etila nos destilados é o íon cianeto (CN^-) (MACKENZIE et al., 1990), que pode ser formado pela decomposição térmica ou enzimática de glicosídeos cianogênicos (CAVALCANTI, 2009).

Duas prováveis rotas propostas para formação de carbamato de etila a partir do íon cianeto foram relatadas por MACKENZIE (1990) e RIACHI et al. (2014). A primeira se trata de um mecanismo químico em que há a formação de CE a partir de cianeto ou cianato. Essa baseia-se na complexação do cianeto com Cu^{2+} , proveniente do

aparelho destilador, seguido pela oxidação a cianogênio e subsequente desproporcionamento a cianato, que ocorre em meio básico. O cianato pode então, catalisado pelo cobre, reagir com etanol para formar carbamato de etila (Figura 5), que é liberado no aparelho de destilação (MENDONÇA, 2014).



Fonte: (MENDONÇA, 2014)

Figura 5: Formação de carbamato de etila a partir do íon cianeto

Outro mecanismo proposto envolve a auto-oxidação de compostos insaturados presentes nas bebidas alcoólicas pela ação da luz ultra-violeta (UV), gerando radicais livres (orgânicos ou hidroperóxidos) que catalisam a oxidação do cianeto a cianato (ARESTA et al., 2001).

Tendo o cianeto como precursor, os fatores que influem na formação do carbamato de etila em bebidas destiladas são: pH, conteúdo em etanol (ARESTA et al., 2001; MENDONÇA, 2014), temperatura, proximidade de grupos carbonila presentes em moléculas orgânicas, concentração dos íons Cu^{2+} (ARESTA et al., 2001) e incidência de luz UV (SCHEHL, 2005; LACHENMEIER et al., 2005).

Na produção de cachaça as medidas preventivas mais recomendadas para evitar a interação do Cu^{2+} com precursores do carbamato de etila, especialmente o cianeto, consistem em trocar as partes descendentes dos aparelhos de destilação, geralmente construídos em cobre, por aço inoxidável (ARESTA et al., 2001; BOSCOLO, 2001; ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002), e empacotar a coluna de destilação dos alambiques com dispositivos de cobre, cujos orifícios estejam fixados paralelamente à coluna, de modo a conferir um menor grau de retificação (ARESTA et al., 2001; CAVALCANTI, 2009).

Referências Bibliográficas

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.226-232, 2010.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grappa). **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1074-1077, 2002.

ANJOS, J. P. et al. Identification of ethyl carbamate during the aging of cachaca in an oak barrel (*Quercus* sp) and a glass vessel. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5 p. 874-878, 2011a.

AQUINO, F. W. B. **Dextranas em açúcares e em aguardentes de cana**. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Cooper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, n. 6, p. 2819-2824, 2001.

BARBOZA, R. A. B. **Transferência de tecnologia e atividades de extensão universitária: análise do projeto de Capacitação de Pequenos Produtores de Cachaça do Estado de São Paulo**. 2011. 86p. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. 2011.

BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 623-627, 2000.

BOSCOLO, M. **Caramelo e carbamato de etila em aguardentes de cana: ocorrência e quantificação**. 2001. 100f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, USP, São Carlos, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 jun. 2005a. Seção 1, p. 3.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 set. 2005b. Seção 1, p. 11.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 28, de 08 de agosto de 2014. Alterar o subitem 5.1.2. do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, que passa a vigorar com a seguinte redação: "Carbamato de etila em quantidade não superior a 210 ug/l (duzentos e dez microgramas por litro)". **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 ago. 2014. Seção 1, p. 7.

BRUNO, S. N. F. **Adequação dos processos de destilação e de troca iônica na redução dos teores de carbamato de etila em cachaças produzidas no Estado do Rio de Janeiro**. 2006. 238f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CAMPOS, C. R. et al. Features of *Saccharomyces cerevisiae* as a culture starter for the production of the distilled sugar cane beverage, cachaça in Brazil. **Journal of Applied Microbiology**, Oxford, v. 108, n. 6, p. 1871-1879, June 2010.

CANTÃO, F. O. **Análises físico-químicas e avaliação da presença do cobre em aguardentes de cana por aluminossilicatos**. 2006. 62p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2006.

CATÃO, C. G. et al. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 7, jul. 2011.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise da aceitação de aguardentes da cana por testes afetivos e mapas de preferência interno. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas v. 20, p. 32-36, 2000.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. and NASCIMENTO, R. F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana: parte II. **Química Nova**. 2003, vol.26, n.2, pp. 165-169.

CARDOSO, M. G. Análises físico-químicas de aguardente. In: _____. **Produção de aguardente de cana**. 3. ed. rev. e ampl. Lavras: Editora UFLA, 2013. p. 150-188.

CASSINI, C.E.B. **Produção de aguardente de cana de açúcar por células imobilizadas**. 2004. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CASTRO NETO, J. T.; BORRAGINI, M. C. C.; FARIA, J. B. Efeito da presença de ar no envelhecimento de aguardente de cana com circulação forçada. **Alimentos e Nutrição**, v.16, p.239-243, 2005.

CAVALCANTI, A. F. **Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça**. 2009. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Alimentos e Nutrição, Campus Araraquara. 2009.

FARIA, J. B. **A redução dos teores de cobre contaminante das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.) brasileiras**. 1982. 52f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, 1982.

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

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

FARIA, J.B.; FRANCO, D.W.; CARDELLO, H.M.A.B.; BÔSCOLO M.; LIMA NETO, B.S. **Avaliação sensorial de aguardente de cana (*Saccharum officinarum* L.) durante o envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus sp*)**. Ver. Brás. Anal. Alim., v.1, p.7 – 14, 1995.

FARIA, J. B.; FERREIRA, V.; LOPEZ, R.; CACHO, J. The sensory characteristic defect of “cachaça” distilled in absence of copper. **Revista Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2003

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Formação de carbamato de etila em aguardentes recém-destiladas; proposta para seu controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 996-1000, 2011.

IBRAC (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA). **Brasil e México assinam declaração conjunta para proteção da cachaça e da tequila**. [S.l.]. 2015. Disponível em: <<http://ibrac.net/index.php/noticias/noticias-do-ibrac/478-brasil-e-mexico-assinam-declaracao-conjunta-para-protecao-da-cachaca-e-da-tequila>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

ISIQUE, W.D.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. The presence of polyphenols in flocs from sugar cane spirit. **BRAZILIN MEETING ON THE CHEMISTRY OF FOOD AND BEVERAGES**, 2., 1999, Araraquara: F.C.F., 1999.p.2.

LACHENMEIER, D. W. et al. Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. **Food Additives & Contaminants: part A**, Abingdon, v. 22, n. 5, p. 397-405, May 2005.

LIMA, U. A. **Estudo dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana**. 1964. 141f. Tese (Catedrático) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 1964.

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

LIMA, U. A. **Fabricação em pequenas destilarias**. Piracicaba: Fundação Estudos Agrários “Luiz de Queiroz”, 1999. 187 p.

MACKENZIE, W. M.; CLYNE, A. H.; MCDONALD, L. S. Ethyl carbamate formation in grain based spirits. Part II: the identification and determination of cyanide related species involved in ethyl carbamate formation in scotch grain whisky. **J. Inst. Brew.**, v. 96, p. 223-232, 1990.

- MERCK Index. 13 ed. Ed. S. Budavari. **Merck and Co. Inc.**, Rahway, NJ. 2001.
- MARTINI, C. et al. Yeast composition of sugar cane juice in relation to plant varieties and seasonality. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 27, n. 5, p. 710-717, Sept./Oct. 2011.
- MENDONÇA, J. G. P. **Análise de carbamato de etila em cachaças de alambique produzidas por levedura selecionada e fermentação espontânea**, 2014. 128p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2014.
- MUÑOZ, A. M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation in quality control**. New York: Van Reinhold, 1992. p. 23-51.
- MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente. In: VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. cap. 20, p. 485-524.
- NASCIMENTO, F. R.; CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; FARIA, J. B.. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p.735-739, 1998.
- NOGUEIRA, A.M.P.; FILHO, W.G.V. – “**Aguardente de Cana**” – UNESP campus de botucatu faculdade de ciências agrônômicas, 2005.
- NOVAES, F. V. Processo de dupla destilação. In: SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Programa de fortalecimento do setor de aguardente de cana-de-açúcar e seus derivados do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 1999. 118p.
- NOVAES, F. V. Em nome da qualidade da aguardente de cana. **O Engarrafador Moderno**, v. 7, n. 46, p. 68-73, jan.-fev. 1997.
- PINHEIRO, S. H. M.; **Avaliação sensorial das bebidas aguardente de Cana industrial e cachaça de alambique**. 2010. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2010.
- RIACHI, L. G. et al. A review of ethyl carbamate and polycyclic aromatic hydrocarbon contamination risk in cachaça and other Brazilian sugarcane spirits. **Food Chemistry**, London, v. 149, p. 159-169, Apr. 2014.
- RODAS, F. G. **Inovação na produção de cachaça de qualidade: Estudo de Caso Armazém Vieira**. 2005. 81f. Monografia (Ciências Econômicas), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ROTA, M. B. **Efeito da bidestilação na qualidade sensorial da cachaça**. 2008. 60f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, 2008.

SANTOS, V. R.; FARIA, J. B. Efeito da adição de açúcar na qualidade sensorial de cachaça obtida tradicionalmente e redestilada. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 22, n. 3, p. 489-497, jul./set. 2011.

SCHEHL, B. **Development of a genetically defined diploid yeast strain for the application in spirit production**. 2005. 148f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Universidade de Hohenheim, Stuttgart, 2005.

SEBRAE. **Cachaça brasileira, os números de um mercado em expansão**. [S.l.]. 2014. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/cachaca-brasileira-os-numeros-de-um-mercado-em-expansao/>>. Acesso em: 04/12/2014

SERAFIM, F. A. et al. Ácidos orgânicos em aguardentes produzidas em alambique e em coluna. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 28-32, 2011.

SIELBERG, K.J. **Effects of protein – polyphenol interactions on beverage haze**. Food Chem., v.47, p.353-362, 1999.

SORATTO, A. N.; VARVAKIS, G.; HORII, J. A certificação agregando valor à cachaça do Brasil. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 681-687, out.-dez. 2007.

SOUZA, P. A. **Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador**. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba. 2009.

SPOTO, M. H. F.; LEÃO, M. M.; BRITO, J. O. O. Influence of thermal treatment of Wood on the aroma of a sugar cane spirit (cachaca) model-solution. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 31(2): 427-429, abr.-jun. 2011

VERDI, R. A. Dinâmicas e Perspectivas do Mercado da Cachaça. **Revista Informações Econômicas**. São Paulo. v. 36, n.2, fev., p. 57 – 87, 2006.

VIDAL, E.E. et al. Influence of nitrogen supply on the production of higher alcohols/esters and expression of flavour-related genes in cachaça fermentation. **Food Chemistry**, London, n. 138, n. 1, p. 701–708, May 2013.

CAPÍTULO III

EFEITO DO PROCESSO DE REDESTILAÇÃO EM AMOSTRAS DE CACHAÇA E PERCEPÇÃO SENSORIAL ENTRE AÇÚCARES (LÍQUIDO E REFINADO) EM AMOSTRAS TRADICIONAIS E REDESTILADAS.

EFEITO DO PROCESSO DE REDESTILAÇÃO EM AMOSTRAS DE CACHAÇA E PERCEPÇÃO SENSORIAL ENTRE AÇÚCARES (LÍQUIDO E REFINADO) EM AMOSTRAS TRADICIONAIS E REDESTILADAS.

RESUMO

A cachaça adoçada é amplamente aceita no mercado nacional, mostrando que o gosto doce pode ser um atributo relacionado com aumento da aceitação sensorial da bebida. O presente trabalho teve por objetivos avaliar a percepção de diferentes tipos de açúcar e do processo de redestilação na composição da cachaça.

Quatro amostras foram avaliadas, sendo: 1-cachaça tradicionalmente destilada acrescidas de 2% de açúcar líquido, 2-tradicionalmente destilada acrescidas de 2% de açúcar refinado, 3-redestilada acrescidas de 2% de açúcar líquido, 4-redestilada acrescidas de 2% de açúcar refinado. Para a realização dos testes sensoriais, foram recrutados 54 consumidores que avaliaram as amostras através de testes triangulares em relação a impressão global, para detecção da percepção de diferenças entre os efeitos sensoriais devidos aos dois tipos de açúcar (refinado e líquido) em amostras de cachaça tradicionais e redestiladas.

Os resultados obtidos demonstraram não haver diferença significativa entre os efeitos dos açúcares refinado e líquido em cachaças tradicionais e redestiladas, e que a prática da redestilação mostrou-se eficiente para diminuição dos teores de cobre e de carbamato de etila.

Palavras-chave: Cachaça, redestilação, adição de açúcar, análise sensorial

THE EFFECT OF THE REDISTILLATION PROCESS EM CACHAÇA SAMPLES AND SENSORIAL PERCEPTION IN SUGARS (LIQUID AND REFINED) IN TRADITIONAL AND REDISTILLATED SAMPLES

ABSTRACT

The sweet cachaça is widely accepted in the national Market, showing that the sweet taste might be related to the increasing sensorial acceptance of the drink. This study aimed at the assessment of the cachaça acceptance before and after the redistillation process, and due the sugar addition.

Four samples were evaluated: 1 – cachaça traditionally distilled added 2% of liquid sugar, 2 – traditionally distilled added 2% of refined sugar, 3 – redistilled added 2% of liquid sugar, 4 - redistilled added 2% of refined sugar. Fifty-four people were recruited to the sensorial test in order to evaluate the samples by triangular tests related to the general impression to detect different perceptions among the sensorial effects due to the two kinds of sugar (refined and liquid) in traditional and redistilled cachaça samples.

The results obtained so far show that there is no significant difference between the effects of the refined and liquid sugars in traditional and redistilled cachaças. As well, the practice of redistillation is efficient in decreasing the levels of copper and ethyl carbamate.

Key words: Cachaça, redistillation, sugar addition, sensorial analysis

INTRODUÇÃO

De acordo com a Legislação Brasileira (BRASIL, 2005a), Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com conteúdo alcoólico de 38 a 48% em volume a 20 ° C, obtida pela destilação do caldo de cana de açúcar fermentado, que apresenta características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6g/l, expressos em sacarose.

Segundo dados do IBRAC-INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA (2015), em 2014 a cachaça foi exportada para 66 países. Atualmente são mais de 60 empresas exportadoras, gerando uma receita de US\$ 18,33 milhões (10,18 milhões de litros), e com potencial para crescer, visto que ainda esbarramos nas exigências do mercado externo.

Desta forma, diante das novas exigências do mercado, produtores começam a se preocupar em agregar valor à bebida, investindo em novas tecnologias, aperfeiçoamento do controle de qualidade, e em embalagens mais sofisticadas, visando inserir a cachaça em melhores pontos de consumo, ao lado de outras bebidas destiladas já consagradas no país e no mundo (SANTOS; FARIA, 2011).

NOVAES (1994), visando a obtenção de um destilado mais leve para ser posteriormente envelhecido, propôs a utilização da técnica de dupla destilação para a obtenção da cachaça, prática normalmente adotada na produção de outras bebidas destiladas, como o “whisky”, o conhaque e o rum.

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 de até 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 (FRANCO, 2008).

A prática da adição de açúcar também tem sido utilizada como uma forma de padronizar o sabor de bebidas destiladas, atenuando (diminuindo) o sabor do etanol e eventuais defeitos sensoriais (CARDELLO, 2000).

A fim de avaliar a real eficácia destes novos processos e práticas estudados visando a melhoria da cachaça, tem-se utilizado técnicas de análise sensorial para traçar o perfil sensorial da bebida.

A análise sensorial representa uma ferramenta que pode ser utilizada para medir, analisar e interpretar o impacto que as diferentes características dos alimentos, bebidas e materiais, produzem nos órgãos dos sentidos humanos, e assim, determinar como os produtos são percebidos. É um tipo de técnica importante para a avaliação da qualidade sensorial de vários produtos, visto não existir ainda nenhum instrumento capaz de substituir os sentidos humanos na caracterização e avaliação desses produtos ao serem consumidos (MAÇATELLI, 2007).

Desta forma, buscamos avaliar a percepção sensorial entre os açúcares líquido e refinado quando adicionados à cachaça, como também a influência do processo de redestilação na composição química da cachaça.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

A partir de um mesmo lote de aguardente obtida tradicionalmente, adquirido na COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA, AGUARDENTE, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPACESP), após separadas amostras tradicionalmente destiladas, uma fração obtida a partir do mesmo lote após diluição a 30% de álcool em volume foi novamente destilada e da fração coração desse processo, foram obtidas as amostras redestiladas, todos corrigidas a 40% vol (quarenta por cento em volume).

Buscando inicialmente, uma primeira comparação sensorial entre os tipos de açúcar (refinado e líquido), foi realizado inicialmente um teste triangular entre as amostras tradicional e redestilada, adoçadas ou não com os açúcares citados acima.

Para este primeiro experimento as amostras (tradicional e redestiladas) foram então acrescidas de 20g de açúcar, os açúcares utilizados foram dos tipos: LÍQUIDO e REFINADO.

O açúcar líquido invertido é produzido pela hidrólise da molécula de sacarose em solução. A quebra da sacarose ocorre na ligação entre o núcleo de piranose e furanose, com a liberação de uma molécula de glicose e uma de frutose (PODADERA, 2007).

O açúcar líquido, cedido pela empresa Dulcini S/A (Gludex 201), utilizado, é um adoçante natural, com aspecto viscoso, brilhante, amarelo, transparente, isento de material em suspensão e possui aroma característico de cana de açúcar. Este açúcar apresenta maior poder adoçante quando comparado com soluções de sacarose de igual concentração, além de alta pureza química.

O açúcar refinado utilizado foi do tipo comercial, conforme prática usualmente adotada por pequenos produtores brasileiros, de origem vegetal, e constituído fundamentalmente por sacarose de cana-de-açúcar, material sólido amorfo e de coloração branca.

Assim, com base no exposto, foram obtidas inicialmente as amostras tradicionais adicionadas de açúcar líquido e refinado.

1 – Tradicional com adição de 20 g/L de açúcar LÍQUIDO

2 – Tradicional com adição de 20 g/L de açúcar REFINADO

Após o processo de redestilação do lote de aguardente tradicional acima referido, foram obtidas outras duas amostras abaixo relacionadas.

3 – Redestilada com 20 g/L de açúcar LÍQUIDO

4 – Redestilada com 20 g/L de açúcar REFINADO

MÉTODOS

Análise Sensorial - Teste triangular

Este teste é aplicável quando se quer estabelecer se existe ou não uma diferença sensorial entre dois produtos. Sendo particularmente útil quando diferentes tratamentos produzem alterações no produto que não podem ser caracterizadas simplesmente por meio de um ou dois atributos (FARIA; YOTSUYANAGI, 2002).

O tipo de teste escolhido foi a técnica de escolha forçada, que “obriga” os consumidores a indicarem a amostra diferente.

As 4 amostras de cachaça (tradicional com adição de açúcar líquido e refinado e redestilada com adição de açúcar líquido e refinado), foram submetidas ao teste

triangular com relação a impressão global visando uma primeira comparação entre elas afim de identificar possíveis diferenças entre os tipos de açúcar.

Nesse sentido, foram recrutados através de questionário, 54 consumidores entre alunos, professores e funcionários da FCF- UNESP, maiores de 21 anos e consumidores de bebidas destiladas, que demonstraram interesse em participar dos testes. Aos referidos consumidores foram submetidas às amostras de cachaça para o teste triangular, em cabinas individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição da FCF-UNESP. As amostras foram servidas aleatoriamente, em cálices de acrílico transparentes, codificados com número de 3 dígitos. Cada consumidor recebeu um grupo de 3 amostras, sendo 2 iguais e 1 diferente, sendo os tipos de açúcares utilizados, com a mesma concentração, cabendo ao consumidor a identificação da amostra diferente, variando-se o grupo analisado entre cachaças tradicionais e redestilados.

Os resultados foram registrados em fichas (Figura 1), sendo feito o esclarecimento ao consumidor de assinalar, apenas, a amostra DIFERENTE, onde pode ser observado também o que cada consumidor mais gostou, e menos gostou em relação ao produto avaliado, por meio de comentários feitos pelos mesmos no item “Comentários” da ficha de avaliação.

Nome: _____ Idade: _____ Data: _____

Você está recebendo 3 amostras de cachaça codificadas. Duas amostras são iguais e uma é diferente. Por favor avalie as amostras da esquerda para a direita e circule a amostra DIFERENTE.

Nº das amostras: _____

Comentários: _____

Utilizando a escala abaixo, indique a frequência com que você consome as diferentes bebidas alcoólicas.

- | | |
|------------------------------|--|
| (4) 3 vezes/semana ou mais | () Cachaça não envelhecida |
| (3) 1 vez/semana | () Cachaça envelhecida |
| (2) 1 vez/quintzena | () Destilados não envelhecidos (Vodca, Rum, Gin) |
| (1) 1 vez/mês | () Destilados envelhecidos (Uísque, Rum) |
| (0) Não consome | () Caipirinha (Cachaça com limão ou qualquer outra fruta) |
| | () Caipirosca (Vodca com limão ou qualquer outra fruta) |
| | () Caipiríssima (Rum com limão ou qualquer outra fruta) |
| | () Fermentados (Cerveja, Vinho) |
| | () Drinks (Alexander, Meia de Seda, Lagoa Azul, etc) |
| | () Aperitivos (Martini, San Remy) |
| | () Licores (Amarula, Frangélico, Amareto, etc) |

FIGURA 1: Ficha de aplicação do teste triangular

Determinação físico-químicas

No caso das determinações físico-químicas somente foram analisadas as amostras número 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - redestilada sem adição de açúcar.

As análises realizadas buscaram traçar um perfil físico-químico das amostras, sendo determinados: o grau alcoólico real, os teores de cobre e a acidez volátil seguindo a metodologia descrita na Instrução Normativa n. 24, de 08 set. 2005, do MAPA, assim como o carbamato de etila e os perfis dos compostos voláteis seguindo metodologias descritas por ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO (2012), BORTOLETTO, ALCARDE (2013).

O teor alcoólico das amostras foi determinado com densímetro digital, após destilação da amostra por arraste de vapor, conforme metodologia oficial descrita para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

A acidez volátil dos destilados analisados foi determinada por titulometria de neutralização, com a utilização de solução de hidróxido de sódio 0,05N, após separação dos compostos voláteis presentes na amostra através de destilação por arraste de vapor, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

O teor de cobre foi determinado e quantificado por meio de medidas espectrofotométricas a 546 nm, comparado a valores de absorbância referentes a uma curva analítica previamente construída e utilizando-se de sulfato de cobre como padrão primário. As reações colorimétricas também foram realizadas previamente nas amostras de cachaça sem redestilar (BRASIL, 2005b).

O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado por espectrofotometria a 765 nm, utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu (AMERINE & OUGH, 1980 apud BORTOLETTO, ALCARDE, 2013).

Os conteúdos de aldeídos, ésteres, álcoois superiores e metanol (n-propilo, isobutilo e de isoamilo) foram determinados usando cromatografia em fase gasosa. As amostras foram misturadas com o padrão interno (4-metil-2-pentanol). Alíquotas de 1 mL foram automaticamente injetadas no sistema de cromatografia em fase gasosa (Shimadzu, QP-2010 PLUS, Tóquio, Japão) equipado com uma coluna Stabilwax-DA (crossbond polietilenoglicol Carbowax, 30 m x 0,18 mm x 0,18 µm espessura) e um detector de ionização de chama (FID). As análises foram realizadas a uma razão de 1:25 dividida, em triplicado (BORTOLETTO, ALCARDE, 2013).

Os coeficientes de congêneres foram analisados utilizando HPLC (Shimadzu, modelo LC-10AD, Kyoto, Japão), com duas bombas Shimadzu LC-20AD, detector UV-VIS Shimadzu SPD-20A, controlador de sistema CBM-20A e um sistema de injeção automatizada (20 µL) com eluição de gradiente. O método de HPLC possuía duas fases móveis composta de água/ácido acético (98:2v/v) e metanol/água/ácido acético (70:28:2v/v/v) com um fluxo de 1,25 ml/min (AQUINO, RODRIGUES, NASCIMENTO, & CASIMIRO, 2006 apud BORTOLETTO, ALCARDE, 2013).

As análises de carbamato de etila foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa (GC) acoplada a um espectrômetro de massa (MS), modelo GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Kyoto, Japão), e uma coluna de cromatografia capilar com fase polar (Glicol de polietileno esterificados, HP-FFAP; 50m 0,20 mm 0,33µm de espessura de película de fase estacionária). As temperaturas do injetor e do detector foram 230 e 220 °C, respectivamente. O gás transportador foi hélio a uma taxa de 1,2 ml/min, e a quantificação realizada através da comparação dos resultados da cromatografia das amostras com uma curva analítica obtida, utilizando-se uma solução-padrão de carbamato de etila (ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Sensorial - Teste triangular

Após a seleção dos consumidores baseada nos dados do questionário, e selecionados aqueles que consumiam bebidas alcoólicas pelo menos 1 vez por mês (Gráfico 1), foi estabelecido um plantel de 54 consumidores, sendo 60% do gênero masculino e 40% do gênero feminino (Gráfico 2).

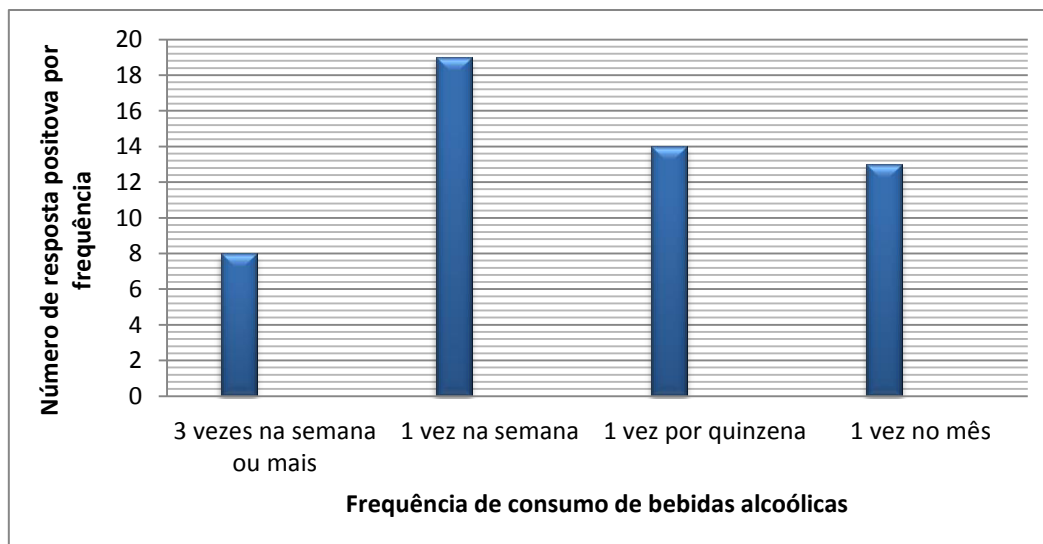


Gráfico 1: Frequência de consumo de bebidas alcoólicas dos consumidores

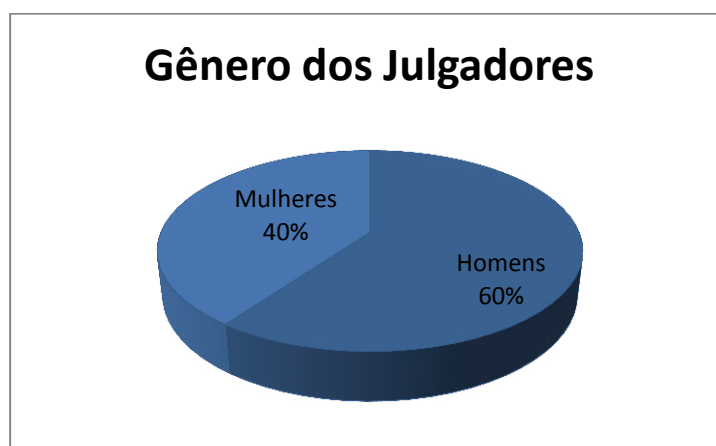


Gráfico 2 - Caracterização dos consumidores em relação ao gênero.

A interpretação dos resultados para o teste triangular baseia-se na distribuição qui-quadrada, devendo-se contar o número de julgamentos totais e o número de julgamentos corretos (correta identificação da amostra diferente) e assim determinar se o número de julgamentos corretos é igual ou superior ao número indicado na tabela (anexo 1), o que indica haver diferença significativa entre as amostras no nível de probabilidade observado (FARIA; YOTSUYANAGI, 2002).

Desta forma foi observado, em um total de 54 consumidores, um número de 19 respostas corretas e 35 incorretas para as amostras tradicionais e 18 respostas corretas e

36 incorretas para as amostras redestiladas, com adição de açúcar refinado e líquido, como mostrado no Gráfico 3.

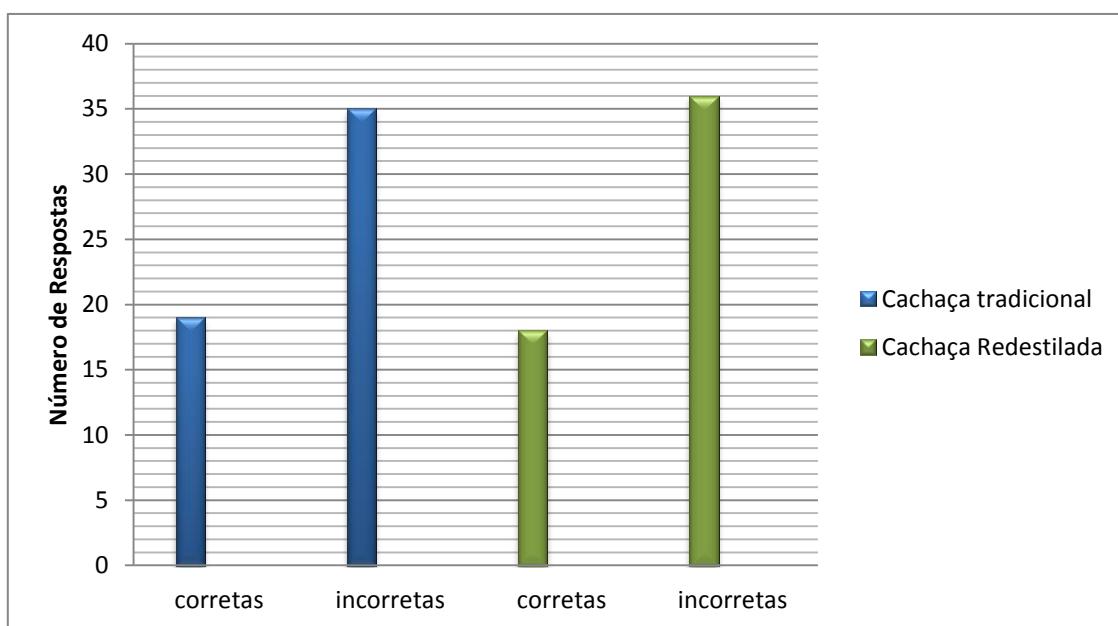


Gráfico 3: Número de respostas corretas necessárias para estabelecer significância no Teste Triangular.

Esse resultado demonstra não haver diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os açúcares refinado e líquido, já que segundo FARIA e YOTSUYANAGI (2002), o número mínimo para se considerar amostras diferentes seria de 25 acertos, tanto em amostras de cachaça tradicionalmente destiladas como em cachaças redestiladas.

Os resultados obtidos mostram que a prática da adição de açúcar líquido, mesmo com um custo econômico relativamente mais elevado que o tradicional açúcar refinado, não apresenta diferença sensorial em relação ao açúcar refinado, estando seu uso relacionado, portanto, somente com a sua capacidade de melhor solubilização na cachaça, evitando a formação de “flocos” com o tempo, problema relacionado a questões de aceitação visual do produto, o que pode acabar por diminuir seu valor de mercado.

Composição Físico-química

A composição química das amostras se mostrou dentro dos padrões estabelecidos pela Instrução Normativa 13/2005 (tabela 1).

Tabela 1 – Teores de alguns compostos presentes nas amostras de cachaça

Itens analisados / Amostras	Amostra 1- Tradicional	Amostra 2- Redestilada	Referência (IN 13)
Teor alcoólico real	41.83	41.06	38-48
Acidez volátil em ácido acético (mg/100mL álcool anidro)	18.84	1.91	0-150
Aldeídos em ácido acético (mg/100mL álcool anidro)	4.59	5.80	0-30
Ésteres em acetato de etila (mg/100mL álcool anidro)	7.24	9.67	0-200
Álcool metílico (mg/100mL álcool anidro)	3.73	3.07	0-20
Álcool sec-butanol (mg/100mL álcool anidro)	4.59	4.24	0-10
Álcool propílico (mg/100mL álcool anidro)	64.57	66.56	-
Álcool iso-butílico (mg/100mL álcool anidro)	85.13	86.12	-
Álcool n-butílico (mg/100mL álcool anidro)	0.36	0.37	0-3
Álcool iso-amílico (mg/100mL álcool anidro)	204.37	206.79	-
Álcool superiores (mg/100mL álcool anidro)	354.08	359.47	0-360
Furfural (mg/100mL álcool anidro)	nd	Nd	0-5
Coefficiente de congêneres (mg/100mL álcool anidro)	384.75	376.85	200-650

Nd = Não Detectado

As análises foram realizadas com as amostras base do trabalho, a cachaça tradicionalmente destilada e a cachaça redestilada, ambas sem adição de açúcar. Os parâmetros analíticos mostraram estar de acordo com as referências da legislação vigente.

O parâmetro acidez volátil (Gráfico 4), foi o que apresentou as diferenças mais evidentes entre as amostras, podendo-se notar uma clara influências do processo de redestilação nos valores encontrados para acidez volátil.

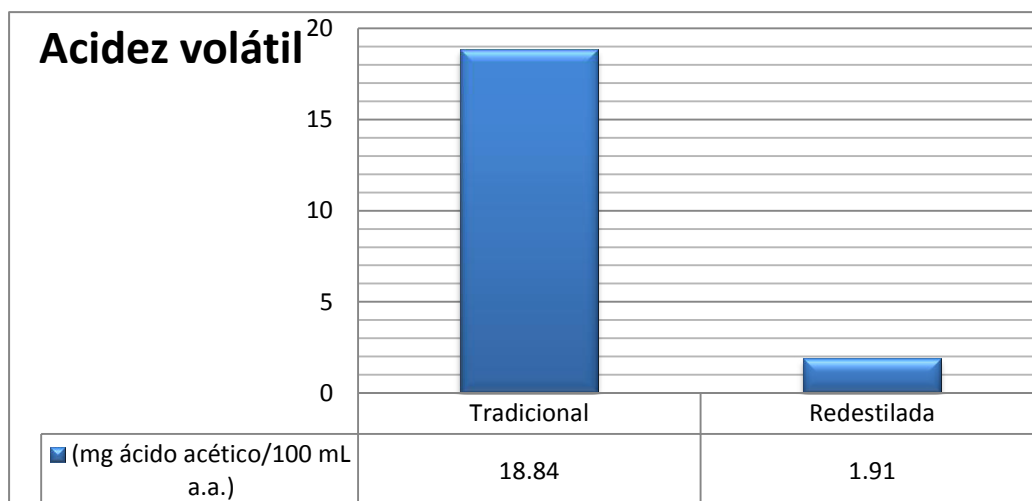


Gráfico 4: Representação gráfica dos valores obtidos para o parâmetro acidez volátil.

A amostra 1 (tradicional) obteve o maior valor (18,84 mg ácido acético/100 mL a.a.) bem superior ao da amostra 2 (redestilada) (1,91 mg ácido acético/100 mL a.a.) para o parâmetro acidez volátil.

BOSQUEIRO (2010), também observou em seu trabalho, uma redução do valor de acidez volátil do destilado quando comparada a cachaça tradicional (44,58 mg ácido acético/100 mL a.a.) com a cachaça redestilada (11,62 mg ácido acético/100 mL a.a.), confirmando uma redução de 74% da acidez volátil do destilado.

A acidez total é representada por compostos solúveis principalmente em água e com elevado ponto de ebulição, que destilam nas primeiras porções do destilado, na metade final do coração e na totalidade da cauda (LÉAUTÉ, 1990; BIZELLI; RIBEIRO; NOVAES, 2000).

Os componentes que conferem acidez ao destilado, encontram-se em maior proporção na fração “cauda”, da destilação, conferindo à aguardente tradicionalmente destilada maiores teores de acidez, fato que não ocorre com a aguardente redestilada que submetida à duas destilações, reduz os teores de acidez. Como esses ácidos apresentam baixa volatilidade em líquido gerador, somente quando se encontrar mais esgotado em

álcool é que tais ácidos irão se volatilizar em maior quantidade, na última fração, ou seja, na “cauda” (BIZELLI; RIBEIRO; NOVAES, 2000).

Em relação ao metanol, a leve redução verificada neste trabalho, quando comparado os 2 processos de destilação, também pode ser observado no trabalho de BOSQUEIRO (2010), passando de 22,21mg/100ml de álcool anidro na cachaça tradicional para 12,61mg/100ml de álcool anidro na cachaça redestilada.

No caso dos álcoois superiores foram encontrados os valores de 354.08 mg/100mL álcool anidro para a amostra tradicional e 359.47 mg/100mL álcool anidro para a amostra redestilada.

Os álcoois superiores são produtos metabólicos decorrentes do crescimento das leveduras e do aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Sua formação é também influenciada pelas condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final do vinho. Dependendo do equipamento e do processo de destilação, o teor no produto final pode variar bastante, tendendo a aumentar em até oito vezes o seu teor no destilado em comparação ao do vinho (LÉAUTÉ, 1990).

O furfural não foi detectado (Nd) nas amostras analisadas.

Segundo ZACARONI (2011), o furfural é um aldeído indesejável na bebida, por ser considerado nocivo à saúde. A contaminação da bebida pode ocorrer por meio da degradação de pentoses durante as etapas de fermentação, destilação e envelhecimento da bebida.

Outras possíveis formas de contaminação da bebida podem se dar por meio da requeima dos barris de madeira, no processo de envelhecimento e pela queima da cana durante a colheita.

No parâmetro ésteres, os valores ficaram em 7.24 mg/100mL para a cachaça tradicional e 9.67 mg/100mL para a cachaça redestilada, portanto dentro dos limites legais. Segundo CARDELLO e FARIA (2000) e FARIA et al. (2003) os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo, correspondendo a 80% do conteúdo total de ésteres da aguardente, sendo responsável pelo teor agradável das bebidas envelhecidas.

Tais compostos, juntamente com os álcoois superiores, aldeídos e ácidos, são responsáveis pela formação do sabor e do aroma da cachaça, compondo, assim, o chamado buquê dessa aguardente (PEREIRA et al., 2003).

Para o parâmetro coeficiente de congêneres, obtivemos valores dentro dos limites legais para cachaça, amostras tradicional 384.75 mg/100mL e redestilada 376.85mg/100mL.

O coeficiente de congêneres (componentes voláteis "não álcool") pode ser entendido como a somatória da acidez volátil, aldeídos, ésteres, álcoois superiores e furfural (ALCARDE et al. 2010), parâmetros que apresentaram alterações entre amostras tradicionalmente destiladas e redestiladas.

Em relação aos parâmetros cobre e carbamato de etila, na Tabela 2, podemos notar seus comportamentos frente ao processo de redestilação.

Tabela 2 – Teores de cobre e carbamato de amostras de cachaça tradicional e redestilada.

Parâmetro	Amostra 1 (tradicional)	Amostra 2 (redestilada)	Referência (BRASIL, 2005)
Cobre (mg/L)	1,15	0,08	0-5
Carbamato de etila (µg/L)	223,69	<LD	0-210

*LD = Limite de Detecção (1.1 µg/L)

Observando os resultados obtidos podemos constatar uma diminuição dos teores de cobre, (1,15mg/L) entre as amostras tradicionais e (0,08mg/L) após a redestilação, conforme mostrado no Gráfico 5.

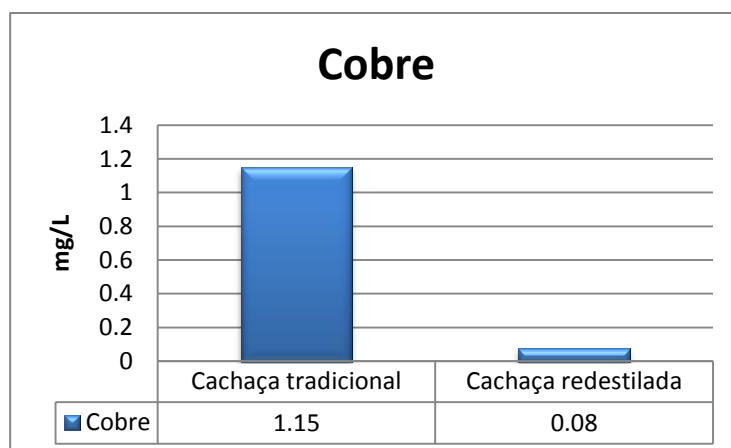


Gráfico 5: Teor de cobre encontrado nas amostras tradicional e redestilada

Esta redução de cobre entre as amostras tradicionais e redestiladas foi observada por BOSQUEIRO (2010), que encontrou uma redução de 2,33 mg/L para cachaça tradicional e 0,48 mg/L para a cachaça redestilada. Segundo ROTA (2008) a redução do teor de cobre em outras bebidas produzidas por dupla destilação, como conhaque e rum, ocorre devido ao maior teor alcoólico destes destilados, o que reduz a polaridade do meio, diminuindo assim a dissolução e o arraste dos sais de cobre presentes nas paredes do alambique.

Com base nos resultados dos teores de carbamato de etila das amostras, observam-se valores abaixo do limite de detecção (1.1 µg/L) do contaminante por conta do processo de redestilação, passando de valores de 223.69 µg/L, acima dos limites legais, na amostra tradicional, para “não detectado” na amostra redestilada, como mostrado no gráfico 6.

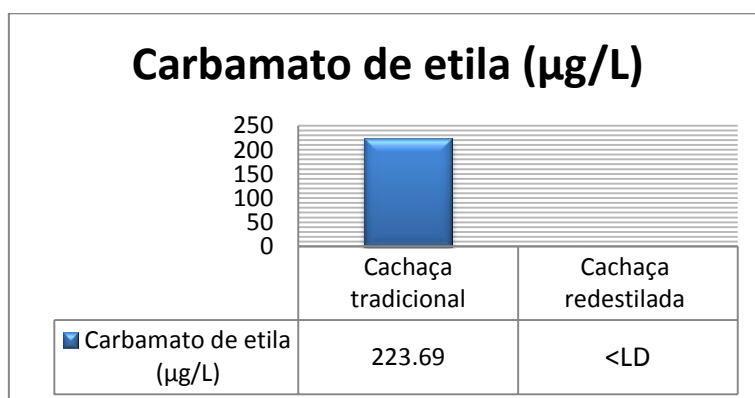


Gráfico 6: Teor de carbamato de etila encontrado nas amostras tradicional e redestilada

Em trabalhos anteriores, RIFFKIN *et. al.* (1989), relatou que o processo de dupla destilação proporcionou redução desse contaminante no produto final e CAVALCANTE (2009), destaca que a presença de carbamato de etila diminui em uma segunda destilação, justamente por se tratar de um composto que não é volátil, podendo porém estar presentes na cachaça redestilada precursores do carbamato, que na presença de cobre (catalizador) podem formar carbamato de etila.

Com base nos resultados obtidos, é razoável supor que o processo de dupla destilação pode representar maneira eficaz de reduzir ou mesmo evitar a presença desse contaminante na aguardente, tanto reduzindo a destilação dos precursores (na segunda destilação) quanto reduzindo os teores de cobre do destilado (SOUZA, 2009), porém, este processo não representa garantia de que este composto não possa se formar posteriormente.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem afirmar que o processo de redestilação da cachaça apresentou efeito positivo como um processo capaz de diminuir a concentração de substâncias que causam defeitos sensoriais na bebida, tais como a acidez.

A análise sensorial mostrou também através do teste triangular não existir diferença significativa entre os efeitos sensoriais dos açúcares refinado e líquido, usados na padronização da cachaça, porém a opção pelo uso do açúcar líquido pode justificar-se pelo fato deste açúcar possuir maior poder de solubilização e ainda por apresentar baixa incidência quanto à formação de flocos devido à presença de dextranas.

Os resultados das análises físico-químicas mostram também como o processo de redestilação pode influenciar nos teores de cobre, assim como nos teores de carbamato de etila presentes na cachaça, diminuindo ou mesmo eliminando tais contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.226-232, 2010.

ALCARDE, A.R.; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Ethyl carbamate kinetics in double distillation of sugar cane spirit. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 118, n. 1, p. 27 – 31, 2012.

BIZELLI, L.C.; RIBEIRO, C.A.F.; NOVAES, F.V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, v.57, n.4, p.623-627, out./dez. 2000.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A.R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, Reading, v. 139, p. 695 – 701, 2013.

BOSQUEIRO, A.C. **Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples**. 2010. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba. 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 jun. 2005a. Seção 1, p. 3.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 set. 2005b. Seção 1, p. 11.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA J.B.–“Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.)” - **Ciência e Tecnologia de Alimentos** - v. 18 n. 2 Campinas Maio/Jul. 2000.

CAVALCANTI, A. F. **Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça**. 2009. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Alimentos e Nutrição, Campus Araraquara. 2009.

FILHO, M.G.R.; NETO, A.F.L.; AQUINO, F.W.B.; PLEPIS, A.M.G.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; FRANCO, D.W. Quantificação de dextranas em açúcares e em cachaças. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1115-1118, 2007

FARIA, E.V.; YOTSUYANAGI, K. **Técnicas de análise sensorial**. Centro de Ciência e qualidade de Alimentos (CCQA) - Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) Campinas, 1º edição, p. 117, 2002.

FARIA, J. B.; FERREIRA, V.; LOPEZ, R.; CACHO, J. The sensory characteristic defect of “cachaça” distilled in absence of copper. **Revista Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2003

FRANCO, A.C. **Redestilação da cachaça**. 2008. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Alimentos e Nutrição, Campus Araraquara. 2008.

IBRAC (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA). **Brasil e México assinam declaração conjunta para proteção da cachaça e da tequila**. [S.l.]. 2015. Disponível em: <<http://ibrac.net/index.php/noticias/noticias-do-ibrac/478-brasil-e-mexico-assinam-declaracao-conjunta-para-protecao-da-cachaca-e-da-tequila>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

LÉAUTÉ, R. **Distillation in alambic**. American Journal of Enology and Viticulture, v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.

MAÇATELLI, M. **Determinação do perfil sensorial de marcas comerciais de cachaça**. 2007. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2007.

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

PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M.; MORAIS, A. R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.5, p.1068-1075, 2003.

PODADERA, P. **Estudo das propriedades do açúcar líquido invertido processado com radiação gama e feixe de elétrons**. 2007. 108p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

RIFFKIN, H.L.; WILSON, R.; BRINGHURST, T. A. The possible involvement of Cu⁺² peptide/protein complexes in the formation of ethyl carbamate. **Journal of the Institute Brewing & Distilling**, London, v. 95, p.121-122, 1989.

ROTA, M. B. **Efeito do processo de bidestilação na qualidade sensorial da cachaça**. 2008. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Alimentos e Nutrição, Campus Araraquara. 2008.

SANTOS, V. R.; FARIA, J. B. Efeito da adição de açúcar na qualidade sensorial de cachaça obtida tradicionalmente e redestilada. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 22, n. 3, p. 489-497, jul./set. 2011.

SOUZA, P. A. Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba. 2009.

ZACARONI, et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 2, 320-324, 2011

CAPÍTULO IV

EFEITO DA ADIÇÃO DE AÇÚCAR E DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO
NA QUALIDADE SENSORIAL DE AMOSTRAS DE CACHAÇA OBTIDAS
TRADICIONALMENTE E POR REDESTILAÇÃO.

**EFEITO DA ADIÇÃO DE AÇÚCAR E DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO NA
QUALIDADE SENSORIAL DE AMOSTRAS DE CACHAÇA OBTIDAS
TRADICIONALMENTE E POR REDESTILAÇÃO.**

Vitor Rocha dos Santos
João Bosco Faria

RESUMO

Aguardente de cana é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, e seu consumo vem aumentando e atraindo interesse do mercado externo, que possui padrões de qualidade mais exigentes.

Diante das novas exigências do mercado, os produtores começam a se preocupar em agregar maior valor à bebida, investindo em novas tecnologias e no controle de qualidade, com o intuito de alcançar novos mercados.

A prática da adição de açúcar, bem como do envelhecimento e da redestilação tem sido utilizadas como formas de padronizar e melhorar as características sensoriais da bebida, visando reduzir o forte sabor do etanol e eventuais defeitos sensoriais.

Foi objetivo deste estudo avaliar o efeito da adição do açúcar líquido na qualidade sensorial da cachaça, comparando-se amostras obtidas tradicionalmente e redestiladas com e sem o processo de envelhecimento em carvalho.

As amostras analisadas foram obtidas a partir de um mesmo lote de aguardente tradicional, que foram inicialmente diluídas para 40°GL, e acrescentadas de 0,5% (5g/L) de açúcar (líquido). Após o processo de redestilação foram obtidas mais duas amostras, também diluídas para 40°GL e também acrescidas de 0,5% de açúcar (líquido).

As amostras tradicional e redestiladas foram então envelhecidas por um período de 1 e 3 anos, fechando um total de 8 amostras: 1 – Tradicional sem adição de açúcar; 2 – Tradicional com adição de 5 g/L de açúcar líquido; 3 – Redestilada sem adição de açúcar; 4 – Redestilada com adição de 5 g/L de açúcar líquido; 5 – Tradicional sem açúcar, envelhecida 1 ano; 6 – Redestilada sem açúcar envelhecida 1 ano; 7 – Tradicional sem açúcar envelhecida 3 anos e 8 – Redestilada sem açúcar envelhecida 3 anos.

As 8 amostras de aguardente, foram então submetidas a testes de aceitação em relação cor, aroma, sabor, gosto doce, impressão global e atitude de compra buscando o grau de aceitabilidade das cachaças mediante as práticas adotadas.

As amostras tradicional e redestiladas, sem adição de açúcar, envelhecidas, foram submetidas a análises físico-químicas buscando traçar o perfil dos compostos voláteis e de contaminantes, nas amostras após os processos de redestilação e envelhecimento.

Os resultados obtidos demonstraram a grande influência do processo de envelhecimento, da influência pontual da adição de açúcar e do processo de redestilação na aceitação sensorial da cachaça.

Os resultados mostraram ainda que a prática da redestilação se mostra eficiente para diminuição dos teores de cobre e de carbamato de etila, e que tais contaminantes podem, retornar à bebida durante o envelhecimento (cobre) por ação direta dos tonéis utilizados, ou serem novamente formados (carbamato de etila) a partir da catalisação dos precursores pelo cobre.

Palavras-chave: Cachaça, redestilação, envelhecimento, cobre, carbamato, análise sensorial

THE EFFECT OF SUGAR ADDITION AND THE AGEING PROCESS IN THE SENSORIAL QUALITY OF CACHAÇA SAMPLES OBTAINED TRADITIONALLY AND BY REDISTILLATION

ABSTRACT

The sugar cane brandy is the second most consumed alcoholic beverage in Brazil and its consume is increasing and attracting the interest of the foreign market which has high quality standards.

Due to the new demands of the market, the producers started worrying about adding value to the drink, investing in new technologies and in the quality control, aiming at reaching new markets.

Practices like the sugar adding, ageing and redistillation have being used to stablish the standardization and to improve the sensorial characteristics of the drink, aiming to decrease the strong taste of ethanol and potentially sensorial defects.

This study evaluated the effect of the liquid sugar addition in the sensorial quality of the cachaça, comparing to the samples obtained traditionally and redistilled with or without the ageing process in oak vessels.

The analyzed samples were obtained from the same lot of traditional brandy, which were initially diluted to 40°GL and added 0,5% of sugar (liquid). After the redistillation process were obtained two more samples, also diluted to 40°GL and also added 0,5% of sugar (liquid)

The traditional and redistilled samples were aged for a period of 1 and 3 years, in a total of 8 samples: 1 – Traditional with no addition of sugar, 2 – Traditional adding 5g/L of liquid sugar, 3 – Redistilled with no addition of sugar, 4 – Redistilled adding 5g/L of liquid sugar, 5 – Traditional without sugar aged for 1 year, 6 – Redistilled without sugar aged for 1 year, 7 – Traditional without sugar aged for 3 years and 8 – Redistilled without sugar aged for 3 years.

The 8 samples of brandy underwent acceptance tests according to: color, flavour, taste, sweet taste and global impression and purchasing behavior aiming at the acceptance level of the cachaças.

The aged traditional and redistilled samples without sugar addition, were submitted to physico-chemistry analysis, aiming to define the profile of the volatiles and polluters in samples after the process of redistillation and ageing.

The results obtained so far show a great influence of the ageing process, the sugar addition's punctual influence and of the redistillation process in the sensorial acceptance of the cachaça.

The results also show that the practice of the redistillation is efficient to decrease the level o copper and ethyl carbonate in the drink. The copper (from the barrels walls), can return to the drink during ageing, and by its catalytic action, also produce ethyl carbamate from precursors eventually present.

Key words: Cachaça, redistillation, ageing, sugar addition, copper, carbamate, sensorial analysis

INTRODUÇÃO

Segundo definição de nossa legislação, aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% vol a 20 °C, obtida de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose. Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% vol a 20 °C, obtida do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares. A legislação ainda exige controle sobre contaminantes como carbamato de etila, cobre, entre outros (BRASIL, 2005a).

Segundo dados do Instituto Brasileiro da Cachaça –IBRAC- (2015), o Brasil possui quase 2.000 produtores devidamente registrados, sendo responsáveis por 4.000 marcas comerciais. O Brasil tem uma capacidade instalada de produção, de aproximadamente 1,2 bilhão de litros anuais da bebida e exporta para 66 países, gerando uma receita de US\$ 18,33 milhões (10,18 milhões de litros).

Em geral, os produtores de aguardente de cana e cachaça tentam impor suas marcas e *layout* aos consumidores estrangeiros em vez de, a partir de uma pesquisa das tendências do mercado, comportamento e expectativas dos consumidores, estabelecerem um padrão único para o produto. Isso decorre da errônea hipótese de que aquilo que nos agrada automaticamente agradará a qualquer um em qualquer lugar. Mesmo sendo um preceito básico em marketing, a maioria das empresas que se aventura no mercado externo não dispõe dos recursos ou mesmo motivação necessária para “construir” adequadamente o perfil e imagem de seus produtos (PINHEIRO, 2010).

Mediante novas exigências de mercado, a busca por melhorias na qualidade e padronização da bebida aumenta. Desta forma práticas como redestilação,

envelhecimento e adição de açúcares vêm sendo adotadas afim de suprir a necessidade de produtos que apresentem melhor qualidade sensorial e dentro dos limites permitidos de contaminantes como cobre e carbamato de etila.

O açúcar líquido invertido, utilizado neste trabalho, é produzido pela hidrólise da molécula de sacarose em solução. A quebra da sacarose ocorre na ligação entre o núcleo de piranose e furanose, com a liberação de uma molécula de glicose e uma de frutose (PODADERA, 2007).

O açúcar líquido é, portanto, um adoçante natural, com aspecto viscoso, brilhante, amarelo, transparente, isento de materiais suspensos e possui aroma característico de cana de açúcar. Este açúcar apresenta maior poder adoçante quando comparado com soluções de sacarose de igual concentração, e também alta pureza química.

A dupla destilação permite a obtenção de uma aguardente com qualidade supostamente superior às provenientes de uma única destilação, com características sensoriais mais agradáveis. Esta melhoria da qualidade da aguardente duplamente destilada é devida à separação de frações contendo componentes indesejáveis, como é o caso dos aldeídos, metanol, ácido acético, carbamato de etila, e de outros compostos voláteis prejudiciais à qualidade sensorial da bebida e à saúde do consumidor (NOGUEIRA E VENTURINI FILHO, 2005 apud SOUZA, 2009). Nesse sentido, tem-se adotado a prática da redestilação de cachaças consideradas de baixa qualidade que são diluídas e novamente destiladas. Nesta segunda destilação são separadas as frações cabeça e cauda e somente utilizada a fração coração.

O envelhecimento não é uma etapa obrigatória do processo; porém, ela se torna importante na produção de bebidas destiladas, agregando valor econômico e

influenciando a qualidade, pois altera acentuadamente a composição química, o aroma, o sabor e a cor dessas bebidas (CATÃO et al., 2011).

Os tonéis de madeira utilizados no envelhecimento e armazenamento contribuem qualitativamente e quantitativamente com substâncias adicionadas à bebida, variando de acordo com o tipo de madeira e com as substâncias químicas nelas contidas, tornando assim a cachaça mais suave e agradável (CATÃO et al., 2011; MENDONÇA 2014).

Todas as amostras foram analisadas buscando traçar um perfil físico-químico e sensorial das diferentes amostras, avaliar a resposta de um grupo de consumidores de cachaça, determinando o grau de aceitabilidade global da bebida e medir respostas específicas à determinados atributos sensoriais.

Assim, com base no exposto, foi objetivo do presente trabalho avaliar o efeito da adição de açúcar na aceitação de amostras de cachaças tradicional e redestilada comparando-se o efeito do processo de envelhecimento e comparar ainda os perfis de voláteis e de eventuais contaminantes presentes nas amostras tradicionais e redestiladas, envelhecidas e sem envelhecer.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

A partir de um mesmo lote de aguardente tradicionalmente obtida, adquirido da COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA, AGUARDENTE, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPACESP), foram obtidas amostras tradicionalmente destiladas e a partir do lote citado, a cachaça após diluída à 30% de álcool, foi novamente destilada e da fração coração obtida nesse processo obtidas as amostras redestiladas, sendo todas corrigidas à 40% vol (quarenta por cento em volume).

Para os testes de aceitação, as amostras obtidas (tradicional e redestiladas) foram então acrescidas de 5g/L de açúcar líquido, sendo que 0,6% é o máximo permitido, não sendo obrigatória sua informação no rótulo (BRASIL, 2005a).

O açúcar líquido, cedido pela empresa Dulcini S/A (Gludex 201), é um adoçante natural, com aspecto viscoso, brilhante, amarelo, transparente e isento de materiais em suspensão e possui aroma característico de cana de açúcar. Este açúcar apresenta maior poder adoçante quando comparado com soluções de sacarose de igual concentração, e também alta pureza química.

Assim, foram obtidas inicialmente as amostras tradicionais e redestiladas com e sem acréscimo de açúcar líquido.

- 1 – Tradicional sem adição de açúcar
- 2 – Tradicional com adição de 5 g/L de açúcar LÍQUIDO
- 3 – Redestilada sem adição de açúcar
- 4 – Redestilada com adição de 5 g/L de açúcar LÍQUIDO

As amostras de aguardente, tradicional e redestilada, sem adição de açúcar, obtidas conforme acima descrito, foram então submetidas ao processo de envelhecimento em tonéis de carvalho de 200 litros, as quais deram origem às amostras envelhecidas de 1 e 3 anos.

Desta forma foram obtidas um total de 8 amostras, utilizadas no teste de aceitação, sendo elas:

- 1 – Tradicional sem adição de açúcar
- 2 – Tradicional com adição de 5 g/L de açúcar LÍQUIDO
- 3 – Redestilada sem adição de açúcar
- 4 – Redestilada com adição de 5 g/L de açúcar LÍQUIDO

- 5 – Tradicional sem açúcar, envelhecida 1 ano
- 6 – Redestilada sem açúcar envelhecida 1 ano
- 7 – Tradicional sem açúcar envelhecida 3 anos
- 8 – Redestilada sem açúcar envelhecida 3 anos

As amostras então foram avaliadas através de testes de aceitação em relação a COR, AROMA, SABOR, GOSTO DOCE e IMPRESSÃO GLOBAL, além da ATITUDE DE COMPRA.

As amostras envelhecidas não foram acrescidas de açúcar para podermos fazer um estudo comparativo entre as práticas da adição de açúcar e o envelhecimento, usualmente adotadas pelos produtores.

Com base nos resultados obtidos nas análises e nos testes de aceitação, as amostras foram comparativamente avaliadas do ponto de vista de suas características físico-químicas e sensoriais.

MÉTODOS

Teste de aceitação

A análise da aceitação pode refletir o quanto o consumidor gosta de determinado produto, buscando avaliar a resposta de um grupo de consumidores a uma série de perguntas que visam determinar o grau de aceitabilidade global de um produto ou produtos, identificar fatores sensoriais que determinam a preferência ou medir respostas específicas à determinados atributos sensoriais de um produto (FARIA; YOTSUYANAGI, 2002).

As 8 amostras de cachaça (tradicional sem adição de açúcar; tradicional com adição de açúcar líquido; redestilada sem adição de açúcar e redestilada com adição de açúcar líquido; tradicional envelhecida 1 e 3 anos e redestilada envelhecida 1 e 3 anos)

foram submetidas à testes de aceitação com relação aos parâmetros COR, AROMA, SABOR, GOSTO DOCE e IMPRESSÃO GLOBAL, e determinação da ATITUDE DE COMPRA, buscando traçar um perfil de aceitação das amostras.

Nesse sentido, foram recrutados através de questionário, e selecionados os consumidores que gostavam do produto e o consumiam pelo menos 1 vez no mês, somando 60 consumidores entre alunos, professores e funcionários da FCF- UNESP, maiores de 21 anos, que demonstraram interesse em participar dos testes.

A escolha por trabalhar com o número de 60 consumidores se baseia no trabalho de GUAGLIANONI (2011), que realizou um estudo com 30 a 120 consumidores visando realizar análise de variância de dados proveniente de teste de aceitação envolvendo amostras de cachaça e concluindo com a análise estatística feita com o teste de Friedman e Dunn, comumente indicado para análise de dados provenientes de escalas que representou ótimo desempenho a partir de 45 consumidores, comprovando portanto ser realmente adequado, o número acima proposto. Os dados estatísticos foram trabalhados no software Bioestat 5.3.

Aos referidos consumidores, foram submetidas às amostras de cachaça para o teste de aceitação, em cabinas individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição da FCF-UNESP. As amostras foram servidas de forma aleatória, em blocos completos, em cálices de acrílico transparentes, codificados com número de 3 dígitos. Cada consumidor recebeu um grupo de 4 amostras, se comprometendo a voltar para finalizar o teste com as 4 amostras restantes. As análises foram feitas em fichas de avaliação, utilizando escala hedônica não estruturada, variando de “gostei muitíssimo” a “desgostei muitíssimo”, conforme mostrado a seguir (Figura 1).

Nome:	Data:
--------------	--------------

Você está recebendo uma amostra de cachaça, anote o código presente no copinho e assinale qual a sua aceitação para cada um dos atributos sensoriais relacionados abaixo.

Número da amostra: _____

COR

☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Desgostei muito	Desgostei muito	Desgostei moderadamente	Desgostei ligeiramente	Nem gostei nem desgostei	Gostei ligeiramente	Gostei moderadamente	Gostei muito	Gostei muito

AROMA

☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Desgostei muito	Desgostei muito	Desgostei moderadamente	Desgostei ligeiramente	Nem gostei nem desgostei	Gostei ligeiramente	Gostei moderadamente	Gostei muito	Gostei muito

SABOR

☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Desgostei muito	Desgostei muito	Desgostei moderadamente	Desgostei ligeiramente	Nem gostei nem desgostei	Gostei ligeiramente	Gostei moderadamente	Gostei muito	Gostei muito

GOSTO DOCE

☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Desgostei muito	Desgostei muito	Desgostei moderadamente	Desgostei ligeiramente	Nem gostei nem desgostei	Gostei ligeiramente	Gostei moderadamente	Gostei muito	Gostei muito

IMPRESSÃO GLOBAL

☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Desgostei muito	Desgostei muito	Desgostei moderadamente	Desgostei ligeiramente	Nem gostei nem desgostei	Gostei ligeiramente	Gostei moderadamente	Gostei muito	Gostei muito

Por fim, qual seria sua **INTENÇÃO DE COMPRA** para esta cachaça:

☐	☐	☐	☐	☐
Certamente não compraria	Provavelmente não compraria	Tenho duvidas se compraria	Provavelmente compraria	Certamente compraria

Figura 1: Ficha de avaliação para teste de aceitação das amostras de cachaça

Determinações físico-químicas

Foram analisadas as amostras número 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - redestilada sem adição de açúcar; 3 - tradicional envelhecida um ano; 4 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 5 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos, para fins de comparação dos resultados perante a influência dos processos.

Todas as diferentes amostras foram analisadas buscando traçar um perfil físico-químico baseado no grau alcoólico real, nos teores de cobre presentes e na acidez volátil seguindo a metodologia descrita na Instrução Normativa n. 24, de 08 set. 2005b, do MAPA e na presença ou não de carbamato de etila e nos perfis dos compostos voláteis presentes de acordo com metodologias descritas por ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO (2012), BORTOLETTO, ALCARDE (2013).

O teor alcoólico das amostras foi determinado utilizando-se densímetro digital, após destilação da amostra por arraste de vapor, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

A acidez volátil dos destilados analisados foi determinada por titulometria de neutralização, com a utilização de solução de hidróxido de sódio 0,05N, após separação dos compostos voláteis da amostra através de destilação por arraste de vapor, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

O teor de cobre foi determinado e quantificado por meio de medidas espectrofotométricas a 546 nm, comparado a valores de absorbância referentes a uma curva analítica previamente construída, utilizando-se de sulfato de cobre como padrão primário. As reações colorimétricas foram realizadas previamente nas amostras de cachaça sem redestilar (BRASIL, 2005b).

Os conteúdos de aldeídos, ésteres, álcoois superiores e metanol (n-propilo, isobutilo e de isoamilo) foram determinados usando cromatografia em fase gasosa. As amostras foram misturadas com o padrão interno (4-metil-2-pentanol). Alíquotas de 1,0 mL foram automaticamente injetadas no sistema de cromatografia em fase gasosa (Shimadzu, QP-2010 PLUS, Tóquio, Japão) equipado com uma coluna Stabilwax-DA (crossbond polietilenoglicol Carbowax, 30 m x 0,18 mm x 0,18 µm espessura) e um detector de ionização de chama (FID). As análises foram realizada a uma razão de 1:25 dividida, em triplicata (BORTOLETTO, ALCARDE, 2013).

Os coeficientes de congêneres foram analisados utilizando HPLC (Shimadzu, modelo LC-10AD, Kyoto, Japão), com duas bombas Shimadzu LC-20AD, detector UV-VIS Shimadzu SPD-20A, controlador de sistema CBM-20A e um sistema de injeção automatizada (20 µL) com eluição de gradiente. O método de HPLC possuía duas fases móveis composta de água/ácido acético (98:2v/v) e metanol/água/ácido acético (70:28:2v/v/v) com um fluxo de 1,25 ml/min (AQUINO, RODRIGUES, NASCIMENTO, & CASIMIRO, 2006 apud BORTOLETTO, ALCARDE, 2013).

As análises de carbamato de etila foram analisadas em cromatógrafo de fase gasosa (GC) acoplada a uma massa espectrômetro (MS), modelo GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Kyoto, Japão), e uma coluna de cromatografia capilar com fase polar (Glicol de polietileno esterificados, HP-FFAP; 50m 0,20 mm 0,33µm de espessura de película de fase estacionária). As temperaturas do injetor e do detector eram de 230 e 220 °C, respectivamente. O gás transportador foi hélio a uma taxa de 1,2 ml/min. A quantificação foi realizada através da comparação dos resultados da cromatografia das amostras com uma curva analítica obtida utilizando uma solução-padrão de carbamato de etila (ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Sensorial

Após a seleção dos consumidores baseada nos dados do questionário, e selecionados os que consomem bebidas alcoólicas pelo menos 1 vez por mês, foi estabelecido um plantel de 60 consumidores, todos maiores de 21 anos, sendo 53% do gênero masculino e 47% do gênero feminino.

Em relação à idade, observa-se entre os consumidores, maior participação de jovens de 21 até 23 anos de idade (47%), e um grupo com idade de 24 até 26 anos (47%), seguidos por um grupo de consumidores acima de 26 anos de idade (6%).

Os resultados dos testes de aceitação em relação aos atributos COR, AROMA, SABOR, GOSTO DOCE E IMPRESSÃO GLOBAL, foram então submetidos à análise de variância FRIEDMAN e a diferença estatística entre as amostras pelo teste do ponto médio de DUNN, estando os resultados apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Medianas¹ obtidas no teste de aceitação das amostras de cachaça tradicionais e redestiladas, com ou sem adição de açúcar e envelhecidas.

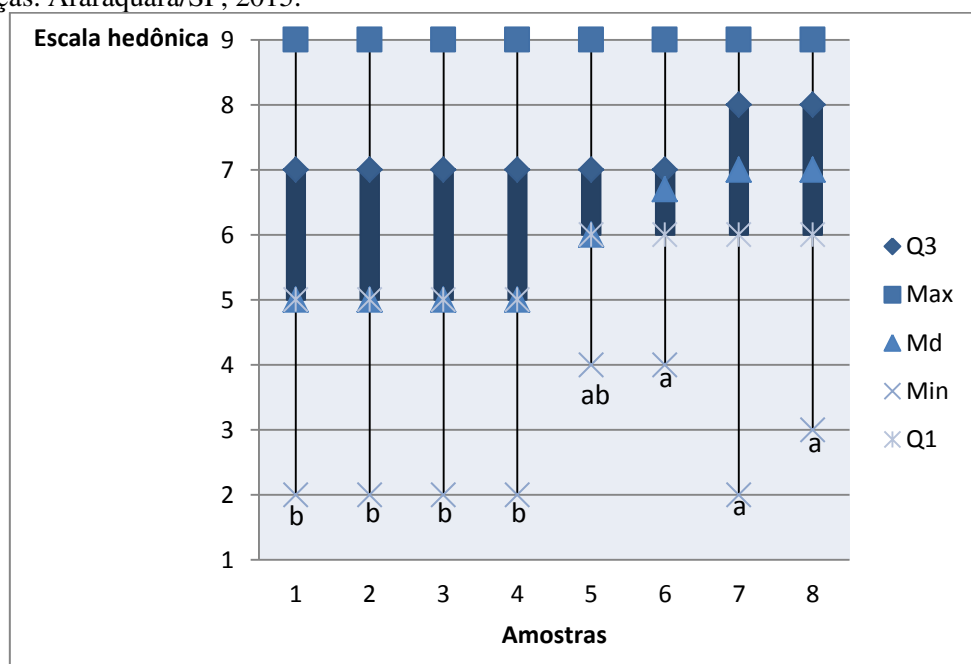
Amostras	COR	AROMA	SABOR	GOSTO DOCE	IMPRESSÃO GLOBAL
1	5.0b	6.0c	6.0ab	6.0a	6.0ab
2	5.0b	6.0c	5.0b	5.0a	5.0b
3	5.0b	6.0c	5.5ab	5.0a	5.0ab
4	5.0b	5.0c	6.0ab	6.0a	5.5ab
5	6.0ab	7.0ab	6.0ab	6.0a	6.0ab
6	6.7a	6.0bc	6.0ab	5.0a	6.0ab
7	7.0a	7.0a	6.0ab	6.0a	6.0a
8	7.0a	7.0ab	6.5a	6.0a	6.0a

¹ Medianas com a mesma letra na mesma coluna não diferiram entre si ($p < 0.05$), $n=60$ consumidores. Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

Os resultados obtidos revelaram haver diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre vários atributos.

Para o atributo COR observa-se que as amostras 6, 7 e 8 (redestilada sem açúcar envelhecida um ano; tradicional sem açúcar envelhecida três anos e redestilada sem açúcar envelhecida três anos, respectivamente) diferiram significativamente (maior aceitação) das amostras 1, 2, 3, 4 (tradicional sem adição de açúcar; tradicional com adição de açúcar; redestilada sem adição de açúcar e redestilada com adição de açúcar, respectivamente), enquanto a amostra 5 (tradicional envelhecida um ano), não apresentou diferença significativa quando comparada as demais amostras, como podemos observar no gráfico 1.

Gráfico1: Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo COR para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.



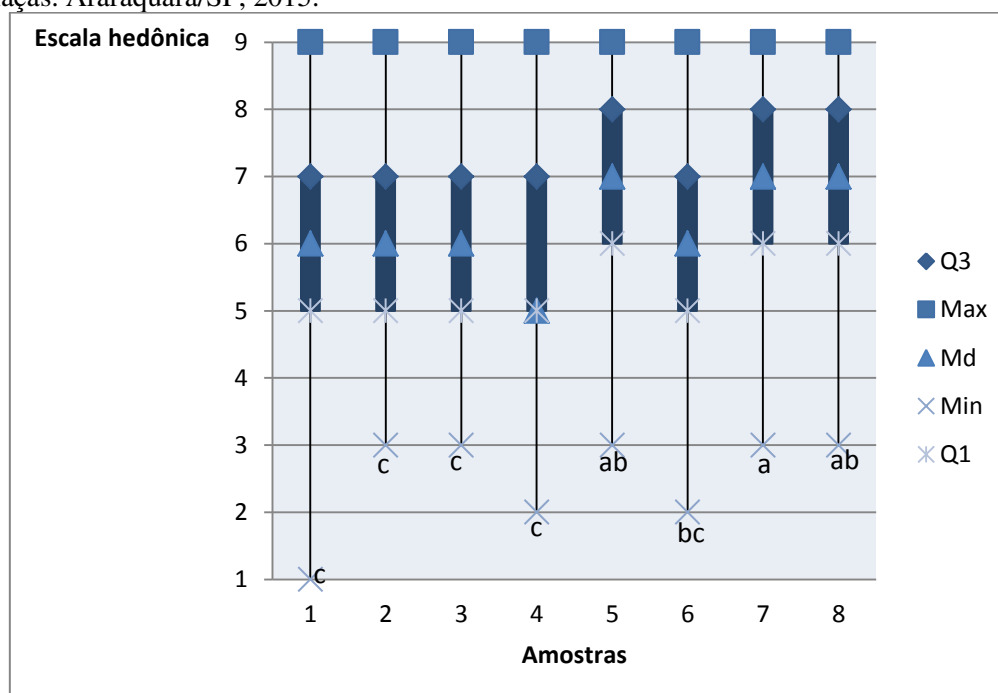
Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

Este resultado já era esperado uma vez que confirmaram os efeitos já conhecidos do envelhecimento em amostras de cachaça, sendo um deles a alteração de COR da cachaça provocada pelo tempo de exposição e trocas de compostos com a madeira.

No entanto, vale destacar que a amostra número 5 (cachaça tradicionalmente obtida e envelhecida um ano) não apresentou diferença com as demais amostras, fato devido provavelmente ao pouco tempo de envelhecimento a que ficou exposto, insuficiente para obter uma coloração intensa como as amostras envelhecidas por tempos maiores.

Em relação ao atributo AROMA observa-se que as amostras 1, 2, 3, 4 e 6 (1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar e 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano), não apresentaram diferença significativa entre elas. O mesmo ocorrendo entre as amostras 5, 7 e 8 (5 - tradicional envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos e 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos), no entanto, as amostras 5 e 8 também mostraram não ser diferentes da amostra 6. Dados que podem ser observados no Gráfico 2.

Gráfico 2: Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo AROMA para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.

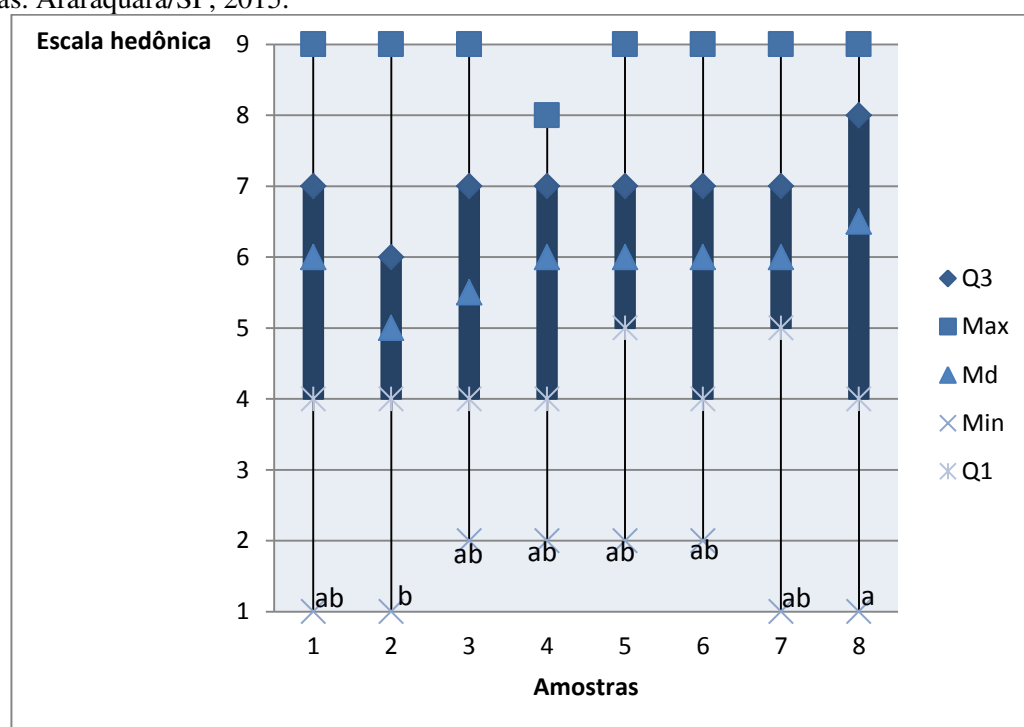


Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

Tais dados demonstram novamente a influência do processo de envelhecimento na qualidade e aceitação sensorial do produto, visto que as amostras não envelhecidas não apresentaram diferença entre elas, porém, apresentaram diferença significativa em relação às amostras envelhecidas, com exceção da amostra número 6 que pode ser explicado pelo fato de se tratar de uma amostra redestilada, processo responsável por perda significativa de aroma da cachaça.

Em relação ao atributo SABOR houve diferença significativa entre duas amostras, a 2 e a 8, sendo respectivamente, a amostra tradicional com adição de açúcar e a amostra redestilada sem açúcar envelhecida três anos enquanto, as demais amostras não apresentaram diferença significativa entre si, como ilustrado no Gráfico 3.

Gráfico 3: Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo SABOR para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.



Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

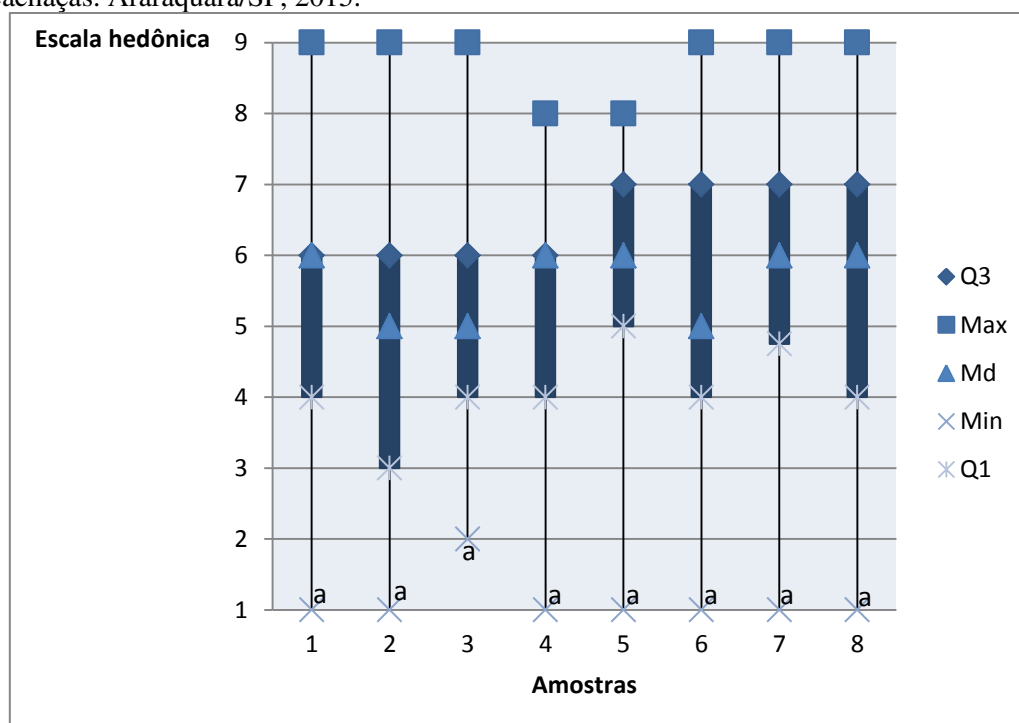
Podemos notar ainda que as amostra que apresentaram diferença significativa foram aquelas que embora oriundas de uma mesma matriz sofreram influência de

diferentes processos ao longo do trabalho. A amostra número 2 trata-se de uma cachaça tradicional com adição de 0.5g de açúcar líquido, enquanto a amostra número 8 representa uma cachaça redestilada, sem adição de açúcar e que foi envelhecida em tonéis de carvalho por três anos.

O atributo GOSTO DOCE foi o único que não apresentou diferença significativa entre as amostras, como pode-se notar pelo Gráfico 4. Este dado nos revela que a quantidade de açúcar utilizada não foi suficiente para influenciar o perfil sensorial do produto, como mostra SANTOS e FARIA (2011):

“... a prática de adicionar açúcar na cachaça apresenta influência positiva na aceitação do produto final pelo consumidor, tanto em relação às cachaças tradicionalmente obtidas como também no caso das amostras redestiladas, quando presentes em concentrações de, no mínimo, 1,5%”.

Gráfico 4: Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo GOSTO DOCE para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.

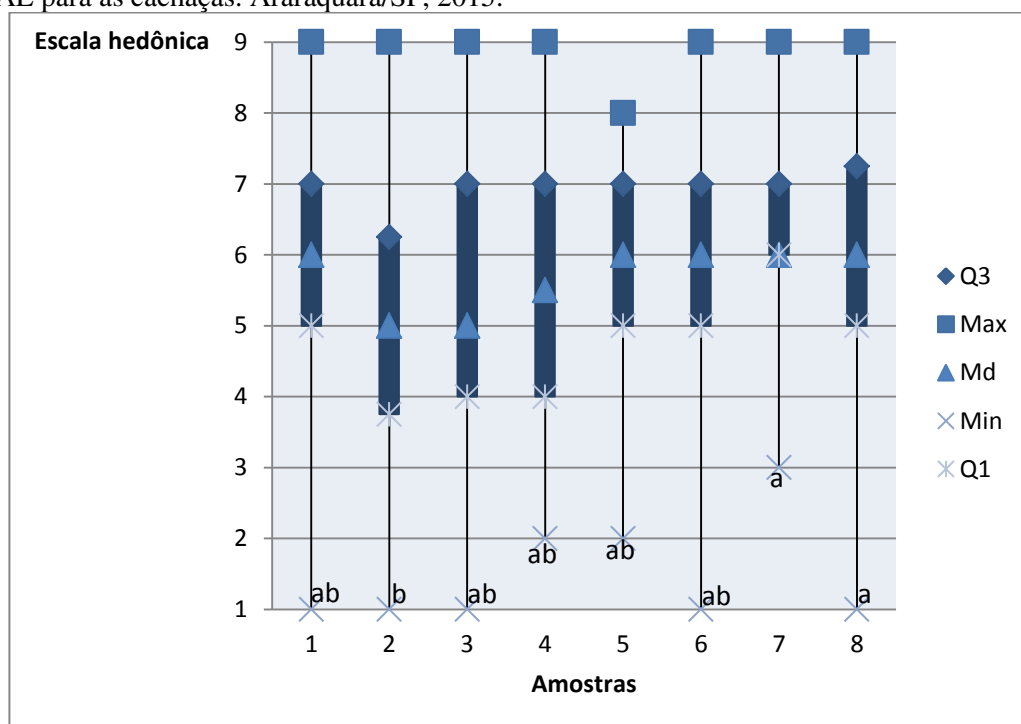


Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

Este resultado nos mostra também que o processo de envelhecimento adiciona a cachaça características sensoriais que remetem ao gosto doce, mesmo sem a prévia adição de açúcar.

Para o atributo IMPRESSÃO GLOBAL pode-se notar ter havido diferença significativa entre as amostras 2, 7 e 8 (2 - tradicional com adição de açúcar; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos e 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos), não ocorrendo porém, diferença significativa entre as demais amostras analisadas, como podemos observar no Gráfico 5.

Gráfico 5: Distribuição dos consumidores segundo a aceitação do atributo IMPRESSÃO GLOBAL para as cachaças. Araraquara/SP, 2015.



Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

Este resultado vem confirmar com o já exposto em relação aos outros atributos analisados, mostrando que os processos aos quais as amostras foram submetidas, tem influência sobre a preferencia sensorial dos consumidores, principalmente o processo de

envelhecimento, como se pode ver nas amostras 7 e 8, que foram envelhecidas por 3 anos.

Finalmente analisando os resultados obtidos em relação à ATITUDE DE COMPRA, na Tabela 2 estão dispostas as respostas positivas (Certamente e provavelmente compraria) e negativas (Certamente e provavelmente não compraria) em relação as amostras analisadas.

Tabela 2: Intenção positiva e negativa em relação a atitude de compra das amostras analisadas.

Amostra	Número de respostas	
	Certamente e Provavelmente não compraria	Certamente e Provavelmente compraria
1	16	26
2	25	27
3	24	20
4	23	14
5	13	28
6	21	25
7	11	33
8	11	30

Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

De acordo com HAWKINS, MOTHERSBAUGH e BEST (2007), as atitudes são predisposições adquiridas que levam os indivíduos a agir de modo favorável ou desfavorável em relação a um objeto ou produto. As atitudes representam uma importante influência sobre o comportamento dos consumidores e podem ser consideradas como fatores preditores de ações.

O conhecimento do perfil dos consumidores de alimentos e dos fatores que motivam ou limitam o seu consumo mostra-se vital para promover a expansão do mercado, de modo a adequá-lo às expectativas e necessidades dos consumidores.

Ainda sobre o atributo atitude de compra, se nota uma maior aceitação das amostras envelhecidas 5, 6, 7 e 8 já que a maioria dos consumidores comprariam estas cachaças, resultado que deixa claro a importância do envelhecimento na aceitação da bebida e consequentemente na intenção de compra positiva de bebidas envelhecidas, como mostrado no Gráfico 6.

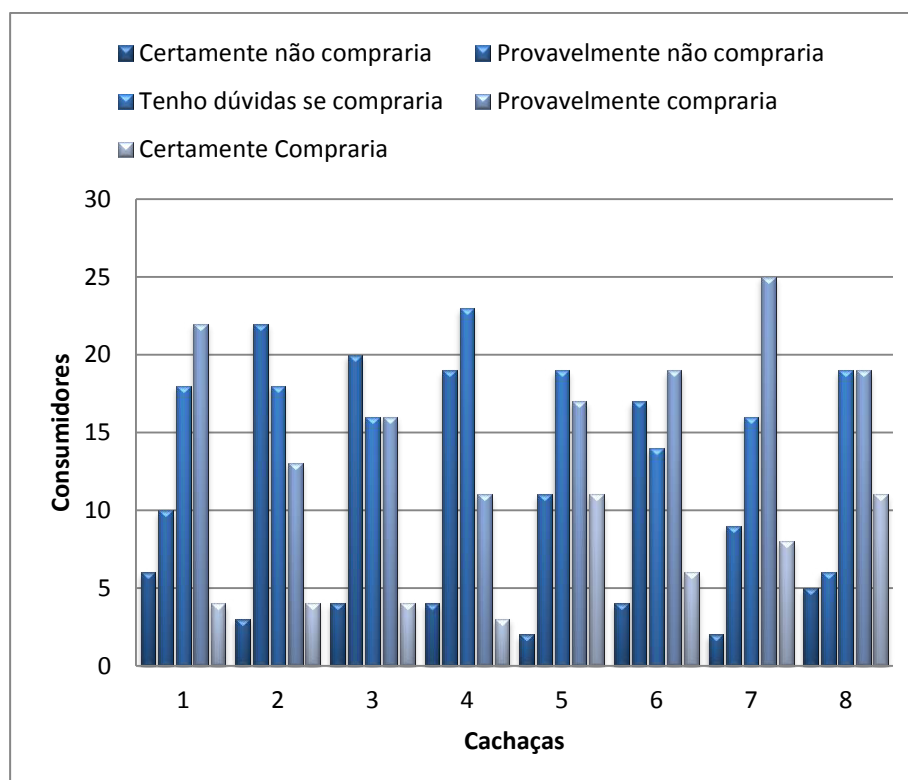


Gráfico 6. Frequência Absoluta dos consumidores segundo a intenção de compra das cachaças. Araraquara/SP, 2015.

Amostras: 1- tradicional sem adição de açúcar; 2 - tradicional com adição de açúcar; 3 - redestilada sem adição de açúcar; 4 - redestilada com adição de açúcar; 5 - tradicional envelhecida um ano; 6 - Redestilada sem açúcar envelhecida um ano; 7 - Tradicional sem açúcar envelhecida três anos; 8 - Redestilada sem açúcar envelhecida três anos

As amostras com piores índices de compra foram justamente as amostras não envelhecidas, comprovando novamente o importante papel do referido processo na aceitação do produto.

Pode-se notar também que as amostras redestiladas não envelhecidas obtiveram elevado índice negativo de compra, mostrando que somente o processo de redestilação, quando comparado ao processo de envelhecimento apresenta índices negativos de

atitude de compra, mostrando uma melhor aceitação do produto envelhecido para agregar qualidade sensorial à cachaça.

Composição Físico-química

A composição química das amostras se mostrou dentro dos padrões estabelecidos pela Instrução Normativa 13/2005, com exceção de algumas amostras diante dos parâmetros teor alcoólico, álcool superiores e furfural (tabela 3).

Tabela 3 – Teores de alguns compostos presentes nas amostras de cachaça

Itens analisados / Amostras	Tradicional	Trad. Env. 1 ano	Trad. Env. 3 anos	Redestilada	Red. Env. 1 ano	Red. Env. 3 anos	Referência (IN 13)
Teor alcoólico real	41.83	38.53	34.51	41.06	31.47	33.59	38-48
Acidez volátil em ácido acético (mg/100mL álcool anidro)	18.84	117.64	81.38	1.91	21.01	36.31	0-150
Aldeídos em ácido acético (mg/100mL álcool anidro)	4.59	12.54	18.98	5.80	12.04	20.51	0-30
Ésteres em acetato de etila (mg/100mL álcool anidro)	7.24	43.03	81.54	9.67	13.60	28.67	0-200
Álcool metílico (mg/100mL álcool anidro)	3.73	4.88	6.93	3.07	5.66	6.43	0-20
Álcool sec-butanol (mg/100mL álcool anidro)	4.59	4.39	4.69	4.24	5.18	4.94	0-10
Álcool propílico (mg/100mL álcool anidro)	64.57	67.58	71.78	66.56	81.51	72.94	-
Álcool iso-butílico (mg/100mL álcool anidro)	85.13	88.81	97.68	86.12	107.34	103.75	-
Álcool n-butílico (mg/100mL álcool anidro)	0.36	0.39	0.41	0.37	0.44	0.45	0-3
Álcool iso-amílico (mg/100mL álcool anidro)	204.37	212.41	238.57	206.79	263.04	252.16	-
Álcool superiores (mg/100mL álcool anidro)	354.08	368.80	408.03	359.47	451.89	428.85	0-360
Furfural (mg/100mL álcool anidro)	nd	Nd	0.67	Nd	Nd	0.63	0-5
Coefficiente de congêneres (mg/100mL álcool anidro)	384.75	542.01	590.59	376.85	498.55	514.97	200-650

*nd – Não detectado

As análises físico-químicas foram realizadas com as amostras: cachaça tradicional sem adição de açúcar; cachaça redestilada sem adição de açúcar; cachaça tradicional envelhecida 1 e 3 anos e cachaça redestilada envelhecida 1 e 3 anos, amostras estas que foram utilizadas para o teste de aceitação com exceção das amostras acrescidas de açúcar (tradicional e redestilada).

Os parâmetros analíticos mostraram estar em conformidade com as referências da legislação vigente com exceção da graduação alcoólica das amostras tradicional envelhecida 3 anos, redestilada envelhecida 1 e 3 anos, em virtude do processo de envelhecimento, posto que durante o referido processo ocorre a perda de álcool por evaporação e uma vez que optamos por não fazer a correção do volume perdido, ocorreu uma ligeira queda dos valores do teor alcoólico real.

Fatores como a temperatura, a umidade do ar e a aeração do ambiente reduzem o volume e, conseqüentemente, o teor alcoólico durante o armazenamento em madeira. Vários componentes das aguardentes têm suas concentrações modificadas durante o envelhecimento, devido à evaporação parcial do etanol e da água, que pode representar 1 a 3% do volume do ano precedente (MAIA, 1994 apud PARAZZI et al. 2008).

Os valores referentes à concentração de álcoois superiores encontrados nas amostras: cachaça tradicional envelhecida um ano (368.80 mg/100mL álcool anidro); cachaça tradicional envelhecida três anos (408.03 mg/100mL álcool anidro); cachaça redestilada envelhecida um ano (451.89 mg/100mL álcool anidro) e cachaça redestilada envelhecida três anos (428.85 mg/100mL álcool anidro) apresentaram-se acima dos valores estabelecidos pela legislação vigente, o que pode ser explicado pela influência do processo de envelhecimento uma vez que este processo pode concentrar alguns compostos presentes na bebida, como acontece no caso dos álcoois superiores.

Este aumento nos teores de álcoois superiores em função do tempo de envelhecimento também foi percebido por MIRANDA et al (2008), que monitorou a concentração média dos álcoois isobutílico, isoamílico e n-propílico, separadamente, ao longo dos 390 dias de envelhecimento. Assim pode observar um aumento de aproximadamente 13% nos valores de álcoois superiores, sendo que o álcool isobutílico apresentou um acréscimo de 12% e o isoamílico de 18% no mesmo período. A concentração do álcool n-propílico da aguardente, praticamente não se alterou durante o período de envelhecimento do destilado. Resultado este que se assemelha aos encontrados neste trabalho.

Os álcoois superiores são produtos metabólicos decorrentes do crescimento das leveduras e do aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Sua formação é também influenciada pelas condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final do vinho. Dependendo do equipamento e do processo de destilação, o teor no produto final pode variar bastante, podendo aumentar em até oito vezes o seu teor no destilado em comparação ao do vinho (LÉAUTÉ, 1990).

O composto furfural não foi detectado (Nd) para as amostras sem envelhecer e envelhecidas um ano, tanto para cachaça tradicional como para a cachaça redestilada. No entanto, para as amostras envelhecidas três anos os valores se apresentaram acima dos limites estabelecidos pela legislação. A amostra tradicional envelhecida três anos apresentou um teor de 0.67mg/100mL álcool anidro, enquanto a amostra redestilada envelhecida três anos um teor de 0.63mg/100mL álcool anidro, estando o limite estabelecido em 0-5mg/100mL álcool anidro.

MIRANDA et al (2008), também observaram o aumento dos teores de furfural, obtendo valores de até 1.14 mg/100mL álcool anidro, após 390 dias de envelhecimento, provavelmente devido à degradação de pentoses presentes na madeira do tonel.

Segundo ZACARONI (2011), furfural é um aldeído indesejável na bebida, por ser considerado nocivo à saúde. A contaminação da bebida pode ocorrer por meio da degradação de pentoses durante as etapas de fermentação, destilação e envelhecimento da bebida. Outras possíveis formas de contaminação da bebida podem ter origem na requeima dos barris de madeira, no caso do processo de envelhecimento ou pela queima da cana durante a colheita.

O parâmetro acidez volátil apresentou diferenças mais evidentes entre as amostras: tradicional sem envelhecer (18.84 mg/100mL álcool anidro); tradicional envelhecida um ano (117.64 mg/100mL álcool anidro); tradicional envelhecida três anos (81.38 mg/100mL álcool anidro); redestilada sem envelhecer (1.91 mg/100mL álcool anidro); redestilada envelhecida um ano (21.01 mg/100mL álcool anidro) e cachaça redestilada envelhecida três anos (36.31 mg/100mL álcool anidro), podendo notar-se uma clara influência dos processos de redestilação e de envelhecimento nos valores encontrados para acidez volátil.

Aguardentes armazenadas em barris de madeira podem apresentar decréscimo do pH, como verificou PARAZZI et al (2008), podendo tal fato estar relacionado ao aumento da acidez, devida às concentrações de ácidos no meio e principalmente pela presença dos compostos fenólicos.

PARAZZI et al (2008), verificou também que a acidez total aumenta em função do tempo de armazenamento. A interação com a madeira e as reações entre os componentes da aguardente podem provocar este aumento na acidez. Uma fração do etanol é oxidada a acetaldeído, que por sua vez leva à formação do ácido acético e além

deste fato, vale lembrar que o envelhecimento em barris de madeira agrega também alguns elementos que favorecem o aumento da acidez, como ácidos orgânicos não voláteis, taninos e compostos fenólicos (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002 apud PARAZZI et al. 2008).

Os ésteres apresentaram ligeira alteração entre as amostras ao longo do processo de envelhecimento: cachaça tradicional (7.24 mg/100mL); tradicional envelhecida um ano (43.03 mg/100mL), tradicional envelhecida três anos (81.54 mg/100mL); cachaça redestilada (9.67 mg/100mL), redestilada envelhecida um ano (13.60 mg/100mL) e cachaça redestilada envelhecida três anos (28.67 mg/100mL), porém se mantiveram dentro dos padrões legais estabelecidos. Segundo CARDELLO e FARIA (2000) e FARIA et al. (2003) os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também durante o envelhecimento pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo, representando cerca de 80% do conteúdo total de ésteres da aguardente.

Os ésteres, juntamente com os álcoois superiores, aldeídos e ácidos, são os principais responsáveis pela formação do sabor e do aroma da bebida, compondo, assim, o chamado buquê da aguardente (PEREIRA et al., 2003).

Para o parâmetro coeficiente de congêneres, obtivemos valores dentro dos limites legais para cachaça, no entanto, podemos notar um aumento de seus valores nas amostras envelhecidas (tradicional envelhecida um ano 542.75mg/100mL; tradicional envelhecida três anos 590.59mg/100mL; redestilada envelhecida um ano 498.55mg/100mL e cachaça redestilada envelhecida três anos 514.97mg/100mL) quando comparadas com as amostras sem envelhecer (tradicional 384.75 mg/100mL e redestilada 376.85mg/100mL).

O coeficiente de congêneres (componentes voláteis "não álcool") pode ser compreendido como a somatória da acidez volátil, aldeídos, ésteres, álcoois superiores e furfural (ALCARDE et al. 2010).

Nesse sentido pode-se observar que houve um aumento dos valores de acidez volátil, aldeídos, ésteres e álcoois superiores, separadamente, durante o processo de envelhecimento resultando assim o aumento do coeficiente de congêneres das amostras de cachaça envelhecidas.

Em relação aos parâmetros cobre e carbamato de etila, Tabela 4, podemos notar seus comportamentos frente ao processo de redestilação e envelhecimento.

Tabela 4 – Teores de cobre e carbamato de etila presentes nas amostras de cachaça

Itens analisados / Amostras	Tradicional	Trad. Env. 1 ano	Trad. Env. 3 anos	Redestilada	Red. Env. 1 ano	Red. Env. 3 anos	Referência (IN 13)
Cobre (mg/L)	1.15	0.82	1.03	0.08	0.75	1.13	0-5
Carbamato de etila (µg/L)	223.69	<LD	<LD	<LD	<LD	250.06	0-210

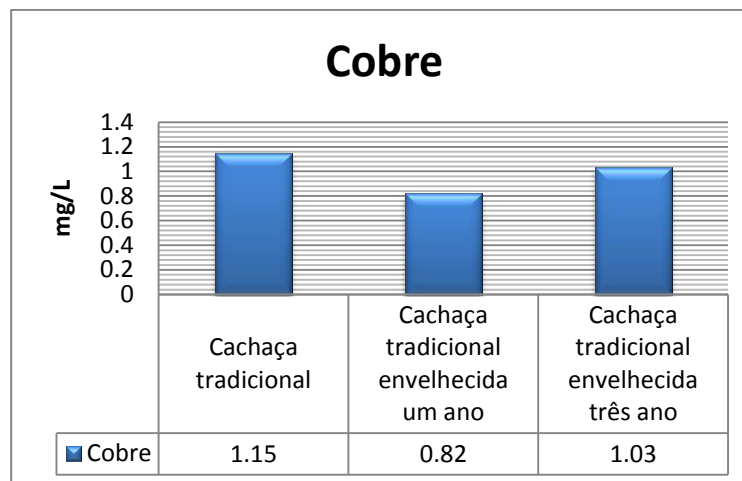
LD = Limite de Detecção (1.1 µg/L)

Observando os resultados obtidos podemos constatar uma ligeira variação dos teores de cobre, 1,15mg/L para amostra tradicional sem envelhecer, 0.82mg/L para amostra tradicional envelhecida um ano em tonéis de carvalho e 1.03 para amostras tradicionais envelhecidas por três anos (Gráfico 7), variação que pode estar relacionada com a troca de íons de cobre com o carvão presente nas paredes de madeira do barril.

MENDONÇA (2014), trabalhando com amostras de cachaça envelhecidas, mostrou que durante o armazenamento constata-se uma diminuição do teor de cobre ao longo do tempo. Alguns autores apontam o processo de envelhecimento como forma de reduzir o teor de metal da bebida. CAVALHEIRO et al.(2003) observou uma redução significativa em relação aos teores de cobre de cachaças envelhecidas por um período de seis meses. MIRANDA, et al (2008) e SANTIAGO et al.(2012) relataram a possibilidade de uma interação dos íons cobre com compostos presentes nas madeiras,

ocorrendo um possível processo de absorção ou de dessorção pela madeira durante o envelhecimento, o que corrobora os resultados encontrados neste trabalho.

Gráfico 7: Teor de cobre encontrado nas amostras tradicional, tradicional envelhecida um ano e tradicional envelhecida três anos



Já para as amostras redestiladas, pode-se notar valores muito baixos para a amostra sem envelhecer e um posterior aumentos dos teores de cobre nas amostras devidas à seu tempo de envelhecimento. A amostra redestilada sem envelhecer apresentou concentração de cobre de 0.08mg/L, a amostra redestilada envelhecida por um ano em tonéis de carvalho apresentou um teor de 0.75mg/L e a amostra redestilada envelhecida três anos 1.13mg/L de cobre (Gráfico 8).

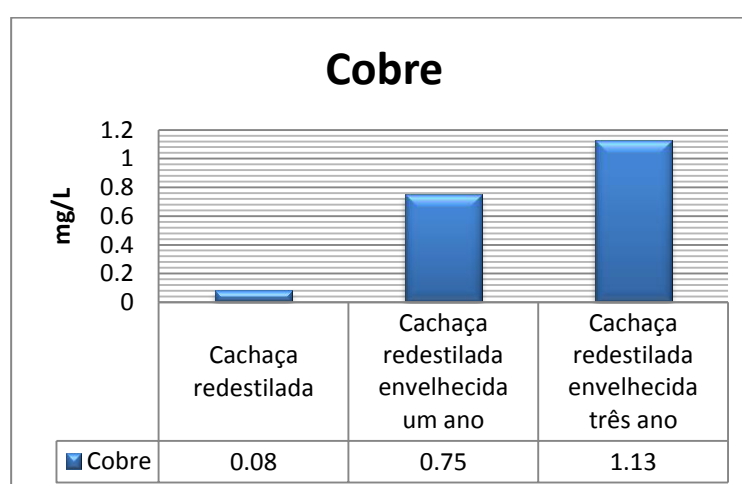


Gráfico 8: Teor de cobre encontrado nas amostras redestilada, redestilada envelhecida um ano e redestilada envelhecida três anos

A amostra redestilada revela também valores de cobre inferiores quando comparadas às amostras tradicionais, resultado já esperado, como mostra BIZELLI (2000), quando compara cachaças oriundas de diferentes tratamentos. Explicação dada também por LUCENA (1959) apud BIZELLI (2000), para quem o cobre presente nas aguardentes é proveniente da dissolução do “azinhavre” (carbonato básico de cobre solúvel em ácido) que se forma no interior do alambique e, principalmente nas partes internas da serpentina da resfriadeira. Durante a destilação do flegma, os vapores hidroalcoólicos ácidos destilam principalmente na fração “cauda”, e como foi a fração “coração” que deu origem à aguardente bidestilada, esta apresentou teores de cobre sempre inferiores à unidade base e em alguns casos, nulos. Já a aguardente monodestilada apresentou valores sempre superiores.

Este aumento dos teores de cobre, durante o envelhecimento, pode ser explicado por uma possível interação dos íons de cobre com a madeira, como citado acima, provocando a extração do cobre presente na madeira do barril, quando utilizado inúmeras vezes para envelhecimento de cachaça, pela amostra de cachaça ali armazenada agora. Assim quando a cachaça redestilada “limpa” (baixos teores de cobre) é colocada no barril, pode ocorrer sua contaminação como resultado de um processo de equilíbrio químico.

Para o parâmetro carbamato de etila, nas amostras tradicionais, podemos notar a drástica diminuição do referido composto nas amostras envelhecidas. A variação foi de 223.69µg/L na amostra tradicional sem envelhecer para valores abaixo do limite de detecção (<1.1µg/L) nas amostras tradicionais envelhecidas um ano e tradicional envelhecida três anos.

Este resultado não era esperado uma vez que uma cachaça que já apresente valores elevados do contaminante e ainda teores de cobre em sua composição normalmente tenderia a aumentar seus teores pela catalise dos precursores pelo cobre.

ANJOS, et al. (2011), constatou uma variação dos teores de carbamato de etila em cachaças envelhecidas, tendo também uma amostra (11 meses de envelhecimento) que contrariou as expectativas revelando valores abaixo dos limites de detecção. O autor acredita que a falta de uma homogeneização eficiente no momento das coletas das alíquotas da bebida armazenada em tonel de carvalho (devido ao volume de amostra armazenado ser relativamente alto) pode ter acarretado a inesperada variação em alguns resultados, como observado na amostra armazenada por 11 meses em tonel de madeira, que apresentou uma concentração de carbamato de etila inferior àquela observada para a amostra anteriormente coletada (armazenada por 10 meses).

Como este comportamento pode ter ocorrido também por alguma interação, ainda desconhecida, do referido composto com componentes da madeira, novos estudos deverão ainda ser realizados.

Em se tratando das amostras redestiladas, o comportamento do contaminante foi inverso ao encontrado nas amostras tradicionais.

Na amostra redestilada sem envelhecer, não foi encontrado carbamato de etila, estando seus valores abaixo do limite de detecção e mantendo o mesmo resultado para a amostra redestilada envelhecida um ano em tonéis de carvalho. No entanto, os valores de carbamato de etila para a amostra redestilada e envelhecida por três anos apresentaram teores de $250.06\mu\text{g/L}$, valor acima do limite estabelecido pela legislação vigente.

Existem várias vias possíveis para a formação de carbamato de etila nas bebidas destiladas, geralmente envolvendo a reação entre o etanol e precursores nitrogenados,

tais como uréia, fosfato de carbamila e cianeto. Este último é considerado um precursor do carbamato de etila durante e após o processo de destilação (ANDRADE-SOBRINHO, 2002).

Acredita-se que a formação do carbamato de etila durante o período de armazenamento da cachaça possa ocorrer de maneira gradativa, por meio da reação entre o etanol e a ureia formada pela degradação de precursores nitrogenados, intrínsecos do processo de produção da bebida, sendo os principais deles os aminoácidos arginina, ornitina e citrulina. (ZACARONI, 2011).

Para alguns autores, a realização da destilação da cachaça em alambiques de cobre poderia ser uma agravante na formação do carbamato de etila, já que há a possibilidade de esse metal atuar como catalisador nas reações de formação desse contaminante (ARESTA, 2001 apud ZACARONI, 2011), porém vale lembrar que se formado durante o processo de destilação, o carbamato pode condensar-se e não destilar juntamente com o destilado, principalmente na parte ascendente do alambique.

Com base, portanto, nos resultados até agora obtidos podemos considerar que em virtude do aumento dos teores de cobre presentes nas amostras, como mostrado acima, e sabendo-se que o cobre funciona como catalizador na formação do carbamato de etila na presença de seus precursores, durante os 3 anos de envelhecimento, e considerando-se o aumento da concentração de cobre, oriundos dos tonéis, pode ocorrer sim a formação de carbamato de etila durante o processo de envelhecimento da cachaça.

Os resultados mostram também que embora o processo de redestilação possa diminuir ou mesmo eliminar os teores de cobre, “arrastados” pela destilação, estes teores podem voltar a se elevar durante o processo de envelhecimento, caso os barris estejam saturados por cobre oriundos de outras cachaças neles envelhecidas e sugerem

ainda que, caso a amostra a ser envelhecida, possua precursores para formação de carbamato de etila, tal produto certamente irá se formar na presença do cobre.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho, mostram que os processos estudados se mostraram influentes para a melhoria da aceitação sensorial da cachaça, bem como em relação à composição dos voláteis e de contaminantes da bebida.

Do ponto de vista sensorial, podemos notar a clara influencia positiva do processo de envelhecimento em tonéis de carvalho na qualidade da bebida. Para os parâmetros COR, AROMA, SABOR e IMPRESSÃO GLOBAL, foram detectadas diferenças significativas entre a grande parte das amostras envelhecidas e sem envelhecer, mostrando a clara preferência do consumidor pelo produto envelhecido.

O parâmetro GOSTO DOCE foi o único em que não foi detectada diferença significativa entre as amostras, provavelmente devido à quantidade de açúcar utilizado, revelando que a quantidade de 5g/L de açúcar, não foi suficiente para gerar diferença sensorial na cachaça.

Em relação à atitude de compra, notamos uma maior intenção de compra das amostras envelhecidas quando comparadas as amostras não envelhecidas redestiladas ou não, as amostras envelhecidas foram as que apresentaram sempre as maiores notas em relação à atitude de compra.

Com base, portanto, nos resultados obtidos, pode-se perceber que quando comparados os três processos aqui avaliados (adição de açúcar, redestilação e envelhecimento), foi o envelhecimento a prática que causou o maior efeito sensorial na bebida seguido da redestilação e da adição de açúcar em baixas quantidades. Esta dinâmica nos mostra que as práticas avaliadas neste trabalho representam opções

válidas, que podem melhorar a qualidade sensorial do produto final, como também serem utilizadas na padronização da bebida, cabendo porém salientar que o produto base deve ser bem conhecido afim de aplicar o processo melhor adequado ao melhor equilíbrio da bebida.

Do ponto de vista físico-químico, os resultados obtidos também permitem afirmar que o processo de redestilação da cachaça apresentou efeito positivo como um processo que visa diminuir a concentração de substâncias que causam defeitos sensoriais na bebida, tais como a acidez volátil.

Os resultados mostraram também como o processo de redestilação pode influenciar os teores de cobre, assim como os teores de carbamato de etila presentes na cachaça, uma vez que tais contaminantes, mesmo quando presentes em solução, não são arrastados pelo alambique durante o processo de dupla destilação.

Finalmente cabe destacar que embora o processo de redestilação possa diminuir os teores de cobre, “arrastados” pela destilação, estes teores podem voltar a se elevar durante o processo de envelhecimento, por dessorção da madeira pela bebida, quando os barris estiverem saturados pelo cobre oriundos de outras cachaças neles envelhecidas, indicando ainda que, se a amostra a ser envelhecida, possuir precursores para formação de carbamato de etila, tal produto poderá vir a se formar na presença do cobre.

AGRADECIMENTOS

À Capes pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. André Alcarde, ESALQ-USP, pelas análises físico-químicas.

A Empresa Dulcini[®] pela doação do açúcar líquido utilizado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grappa). **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1074-1077, 2002.

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.226-232, 2010.

ALCARDE, A.R.; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Ethyl carbamate kinetics in double distillation of sugar cane spirit. Part 2: influence of type of pot still. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 118, n. 1, p. 352 – 355, 2012.

ANJOS, J. P., et al. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (quercus sp) e recipiente de vidro. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, 874-878, 2011

BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, v.57, n.4, p.623-627, out./dez. 2000.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of diferente woods. **Food Chemistry**. v. 139, 695-701, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 13** de 29 de junho de 2005a. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 08 jul. 2015.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 24** de 08 de setembro de 2005b. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 08 jul. 2015.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas , v. 20, n. 1, p. 32-36, Apr. 2000 .

CATÃO, C. G. et al. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 7, jul. 2011.

CAVALHEIRO, S. F. L. et al. Influência do envelhecimento no teor de cobre em cachaças. **Boletim do CEPPA**: boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, Curitiba, v. 21, n. 1, p. 99-108, jan./jun. 2003.

FARIA, E.V.; YOTSUYANAGI, K. **Técnicas de análise sensorial**. Centro de Ciência e qualidade de Alimentos (CCQA) - Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) Campinas, 1º edição, p. 117, 2002.

FARIA, J. B. et al. Cachaça, pisco e tequila. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Eds.). **Fermented beverage production**. 2 ed. New York: Klumer Academic, 2003. cap. 15, p. 335-363.

GUAGLIANONI, D. G.; FARIA, J. B. A comparative study of sensory acceptance tests of cachaça samples – the most appropriate methods and minimum judges numbers. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 22, n. 1, p. 21-25, jan./mar. 2011.

HAWKINS, D. I.; MOTHERSBAUGH, D.L.; BEST, R. J. **Comportamento do consumidor: construindo a estratégia de marketing**. Tradução Cláudia Mello Belhassof. 10. Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

IBRAC (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA). **Brasil e México assinam declaração conjunta para proteção da cachaça e da tequila**. [S.l.]. 2015. Disponível em: <<http://ibrac.net/index.php/noticias/noticias-do-ibrac/478-brasil-e-mexico-assinam-declaracao-conjunta-para-protecao-da-cachaca-e-da-tequila>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

LÉAUTÉ, R. **Distillation in alambic**. American Journal of Enology and Viticulture, v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.

MENDONÇA, J. G. P. **Análise de carbamato de etila em cachaças de alambique produzidas por levedura selecionada e fermentação espontânea**, 2014. 128p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2014.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Chemical profile of aguardente - Brazilian sugar cane alcoholic drink - aged in oak casks. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 28(Supl.): 84-89, dez. 2008

PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.** vol.28 no.1 Campinas Jan./Mar. 2008

PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M.; MORAIS, A. R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.5, p.1068-1075, 2003.

PINHEIRO, S. H. M.; **Avaliação sensorial das bebidas aguardente de Cana industrial e cachaça de alambique**. 2010. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2010.

PODADERA, P. **Estudo das propriedades do açúcar líquido invertido processado com radiação gama e feixe de elétrons**. 2007. 108p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

SANTIAGO, W. D. et al. Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. **Científica, Jaboticabal**, v. 40, n. 2, p.189-197, 2012.

SANTOS, V. R.; FARIA, J. B. Efeito da adição de açúcar na qualidade sensorial de cachaça obtida tradicionalmente e redestilada. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 22, n. 3, p. 489-497, jul./set. 2011.

SOUZA, P. A. **Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador**. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba. 2009.

ZACARONI, et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**, Vol. 34, No. 2, 320-324, 2011

ANEXO I – Tabela para o teste triangular

Número de respostas corretas necessárias para estabelecer significância no Teste Triangular

Note 1—Entries are the minimum number of correct responses required for significance at the stated α level (that is, column) for the corresponding number of assessors, n (that is, row). Reject the assumption of "no difference" if the number of correct responses is greater than or equal to the tabled value.

Note 2—For values of n not in the table, compute the missing entry as follows: Minimum number of responses (x) = nearest whole number greater than $x = (n/3) + z \sqrt{2n/9}$, where z varies with the significance level as follows: 0.84 for $\alpha=0.20$; 1.28 for $\alpha=0.10$; 1.64 for $\alpha=0.05$; 2.33 for $\alpha=0.01$; 3.10 for $\alpha=0.001$.

n	α					n	α				
	0.20	0.10	0.05	0.01	0.001		0.20	0.10	0.05	0.01	0.001
6	4	5	5	6	...	32	14	15	16	18	20
7	4	5	5	6	7	33	14	15	17	18	21
8	5	5	6	7	8	34	15	16	17	19	21
9	5	6	6	7	8	35	15	16	17	19	22
10	6	6	7	8	9	36	15	17	18	20	22
11	6	7	7	8	10	37	16	17	18	20	22
12	6	7	8	9	10	38	16	17	19	21	23
13	7	8	8	9	11	39	16	18	19	21	23
14	7	8	9	10	11	40	17	18	19	21	24
15	8	8	9	10	12	41	17	19	20	22	24
16	8	9	9	11	12	42	18	19	20	22	25
17	8	9	10	11	13	43	18	19	20	23	25
18	9	10	10	12	13	44	18	20	21	23	26
19	9	10	11	12	14	45	19	20	21	24	26
20	9	10	11	13	14	46	19	20	22	24	27
21	10	11	12	13	15	47	19	21	22	24	27
22	10	11	12	14	15	48	20	21	22	25	27
23	11	12	12	14	16	54	22	23	25	27	30
24	11	12	13	15	16	60	24	26	27	30	33
25	11	12	13	15	17	66	26	28	29	32	35
26	12	13	14	15	17	72	28	30	32	34	38
27	12	13	14	16	18	78	30	32	34	37	40
28	12	14	15	16	18	84	33	35	36	39	43
29	13	14	15	17	19	90	35	37	38	42	45
30	13	14	15	17	19	96	37	39	41	44	48
31	14	15	16	18	20	102	39	41	43	46	50

Fonte: (FARIA;YOTSUYANAGI, 2002).