



FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

CÂMPUS DE ARARAQUARA

Departamento de Alimentos e Nutrição

BIDESTILAÇÃO EM ALAMBIQUES CONTENDO
DISPOSITIVOS DE PRATA E COBRE E SUA
INFLUÊNCIA NA QUALIDADE DA CACHAÇA

Aline Ferreira Cavalcanti

Araraquara
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Aline Ferreira Cavalcanti

BIDESTILAÇÃO EM ALAMBIQUES CONTENDO
DISPOSITIVOS DE PRATA E COBRE E SUA
INFLUÊNCIA NA QUALIDADE DA CACHAÇA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição, área de Concentração: Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. João Bosco Faria

Araraquara
2009

Ficha Catalográfica

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

Cavalcanti, Aline Ferreira

C376u Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça. / Aline Ferreira Cavalcanti. – Araraquara, 2009.
95f.

Dissertação (Mestrado) – 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.Bidestilação. 3.Alambique -Cobre. 4.Alambique – Aço inox. 5.Cachaça – Qualidade. 5..I.Faria, João Bosco, orient. II. Título.

CAPES: 50700006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Bosco Faria
(Orientador)

Prof. Dr. André Ricardo Alcarde
(Membro Titular)

Profa. Dra. Natália Soares Janzantti
(Membro Titular)

Prof. Dr. Fernando Valadares Novaes
(Membro Suplente)

Profa. Dra. Melina Maçatelli
(Membro Suplente)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e
Aparecida, por sempre acreditarem em meu
potencial e me incentivarem a ir além.*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar, agradeço a Deus por guiar meus passos e pensamentos, me iluminando nos momentos de dificuldade;

Aos meus pais, Luiz e Aparecida, por me proporcionarem a chance de realizar o mestrado, e por todo o amor e apoio dedicados, não só durante esta etapa, como também por todas as outras escolhas de minha vida;

A toda a minha família, especialmente aos “pequenos”: Andrey, Rodrigo, Eric e Maria Clara, por nunca me deixarem esquecer a alegria de viver;

Ao meu namorado, Guilherme, pelo amor, companheirismo e compreensão desde o princípio; A toda sua família pela credibilidade e incentivo;

Ao Prof. Dr. João Bosco Faria, pela oportunidade, confiança e dedicação durante toda esta caminhada;

Às meninas “cachaceiras”: Natalião, Michellão e Bruna, por todo apoio, amizade e pelos inesquecíveis momentos vividos; À Mazi e Michellinha, pelos ensinamentos e pela saudosa convivência;

Aos novos colegas conquistados no decorrer do curso de mestrado: professores, funcionários e alunos, pela grandiosa colaboração;

Aos velhos amigos, pela cumplicidade, incentivo e apoio;

À Profa. Dra. Natália Soares Janzantti, por todos os ensinamentos e pelo auxílio na realização da análise sensorial;

À Profa. Dra. Valéria Paula Rodrigues Minim, pela prontidão e dedicação na realização de análises fundamentais para a concretização deste trabalho;

Aos julgadores do teste de aceitação pela importante contribuição;

Aos membros da banca examinadora pela valiosa participação;

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado;

E a todos aqueles que de uma forma ou de outra tornaram possível a realização deste trabalho: *muito obrigada!*

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	06
LISTA DE TABELAS.....	08
RESUMO.....	09
ABSTRACT.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. A História da Cachaça.....	17
3.2. O Mercado da Cachaça.....	19
3.3. Legislação.....	22
3.4. Processo Produtivo.....	25
3.4.1. Matéria-Prima.....	25
3.4.2. Preparo do Mosto.....	26
3.4.3. Fermentação.....	27
3.4.4. Destilação.....	28
3.4.5. Bidestilação.....	30
3.5. Análise Sensorial.....	31
3.6. Qualidade da Cachaça.....	33
3.6.1. Prata.....	34
3.6.2. Cobre.....	35
3.6.3. Carbamato de Etila.....	37
3.6.4. Ácidos.....	41
3.6.5. Álcoois.....	41
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1. Material.....	43
4.1.1. Obtenção das Amostras.....	45
4.2. Métodos.....	48
4.2.1. Determinações Físico-Químicas.....	48
4.2.1.1. Determinação do Teor Alcoólico.....	48
4.2.1.2. Determinação da Acidez Fixa e Volátil.....	48
4.2.1.3. Determinação do pH.....	48

4.2.2. Determinação de Alguns Componentes Importantes para a Qualidade da Cachaça.....	49
4.2.2.1. Determinação dos Compostos Voláteis Majoritários.....	49
4.2.2.2. Determinação dos Teores de Cobre.....	49
4.2.2.3. Determinação de Carbamato de Etila.....	50
4.2.3. Perfil de Voláteis Minoritários.....	50
4.2.4. Avaliação Sensorial.....	51
4.2.5. Análise Estatística dos Resultados.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Determinações Físico-Químicas.....	56
5.1.1. Teores Alcoólicos.....	57
5.1.2. Acidez Total, Fixa e Volátil.....	57
5.1.3. pH.....	60
5.2. Compostos Importantes para a Qualidade da Cachaça.....	61
5.2.1. Compostos Voláteis Majoritários.....	61
5.2.2. Cobre.....	66
5.2.3. Carbamato de Etila.....	67
5.3. Perfil de Voláteis Minoritários.....	68
5.4. Análise Sensorial.....	73
6. CONCLUSÕES.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Principais mercados de destino da cachaça, em volume.....	21
FIGURA 2 – Principais mercados de destino da cachaça, em valor.....	21
FIGURA 3 – Reações que envolvem a formação do carbamato de etila, a partir do íon cianeto, na presença de cobre.....	39
FIGURA 4 – Esquema dos alambiques de cobre e de aço inoxidável (A) e foto dos dispositivos utilizados no interior do capitel (B).....	44
FIGURA 5 – Ficha de avaliação sensorial.....	52
FIGURA 6 – Questionário de recrutamento dos julgadores.....	53
FIGURA 7 – Teor de álcoois superiores de algumas amostras de cachaça.....	63
FIGURA 8 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre (amostra A).....	69
FIGURA 9 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de cobre (amostra E).....	70
FIGURA 10 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox (amostra B).....	70
FIGURA 11 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox (amostra F).....	71
FIGURA 12 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique aço inox com dispositivo de cobre (amostra C).....	71
FIGURA 13 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox com dispositivo de cobre (amostra G).....	72
FIGURA 14 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox com dispositivo de prata (amostra D).....	72
FIGURA 15 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox com dispositivo de prata (amostra H).....	73

FIGURA 16 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao quanto gostam ou desgostam de cachaça e <i>drinks</i> com cachaça.....	74
FIGURA 17 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao consumo de cachaça e <i>drinks</i> com cachaça.....	75
FIGURA 18 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação à categoria.....	76
FIGURA 19 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação à faixa etária.....	76
FIGURA 20 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao nível de escolaridade.....	77
FIGURA 21 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo aparência global.....	80
FIGURA 22 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo impressão global.....	81
FIGURA 23 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo aroma.....	82
FIGURA 24 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo sabor.....	83
FIGURA 25 – Frequência das notas atribuídas para a atitude de compra das cachaças tradicionais em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.....	84
FIGURA 26 – Frequência das notas atribuídas para a atitude de compra das cachaças bidestiladas em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.....	85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Limites máximos dos compostos constituintes do Coeficiente de Congêneres de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.....	23
Tabela 2 – Limites máximos de alguns contaminantes orgânicos de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.....	24
Tabela 3 – Limites máximos de alguns contaminantes inorgânicos de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.....	24
Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas para as amostras de cachaça – médias e desvio-padrão de três repetições.....	56
Tabela 5 – Quantidade de alguns compostos voláteis majoritários presentes nas amostras de cachaça em mg/100 mL de álcool anidro – médias* e desvio-padrão de três repetições.....	67
Tabela 6 – Teores de cobre e de carbamato de etila – médias e desvio-padrão de três repetições.....	71
Tabela 7 – Média* de aceitação dos atributos na avaliação das cachaças destiladas em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.....	78

RESUMO

A contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre já foi considerada um entrave à exportação da bebida e, mais recentemente, o seu possível envolvimento nas reações de formação do carbamato de etila, substância potencialmente carcinogênica têm sido constantemente citados como motivo para se substituir o cobre dos alambiques. Sabe-se porém, que o cobre, dado seu potencial catalisador, tem papel importante na qualidade sensorial das bebidas destiladas. As primeiras aguardentes obtidas em alambiques de aço inox, metal mais indicado para substituir o cobre dos alambiques, apresentaram um defeito sensorial devido à presença do dimetil sulfeto, cuja redução, no produto final, pode ser obtida pela introdução de dispositivos de cobre no interior dos capitéis de alambiques de aço inox. O processo de bidestilação também foi sugerido como alternativa para redução do teor de cobre contaminante e de outros compostos indesejáveis presentes na cachaça. Nesse sentido, foi objetivo do presente trabalho verificar a eficiência da utilização de outras formas de catalisadores, no caso a prata, e do processo de bidestilação na obtenção de um destilado com boa qualidade química e sensorial e sem apresentar a indesejável contaminação pelo cobre no destilado final. A prata é o metal nobre mais usado industrialmente e suas propriedades catalíticas indicam seu uso como um efetivo catalisador de reações de oxidação. A bidestilação é também uma prática normalmente adotada na produção de várias bebidas destiladas, como o uísque, o conhaque e o rum e já tem mostrado efeitos positivos no caso da cachaça. Assim, amostras de cachaças produzidas a partir de vinhos comuns, porém, destiladas em quatro diferentes alambiques (de cobre, de aço inox, de aço inox contendo um dispositivo de cobre no interior do capitel, e de aço inox contendo um dispositivo de prata), de mesmo tamanho e formato, utilizando o processo de destilação simples (tradicional) e de bidestilação, foram avaliadas quanto aos teores de acidez, sólidos solúveis, cobre, álcoois, carbamato de etila e submetidos a testes sensoriais de aceitação. Os resultados obtidos com a bidestilação mostraram redução significativa da acidez total em todas as amostras e da acidez volátil da cachaça bidestilada no alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata, quando comparada com a cachaça tradicional produzida no mesmo alambique. Dentre os álcoois avaliados (metanol, 1-butanol, 2-butanol, propanol,

isobutanol e isoamílico), o teor de metanol encontrado na amostra bidestilada em alambique de cobre resultou significativamente menor do que o da amostra bidestilada no alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata. Uma redução do teor de álcool isoamílico, devido ao processo de bidestilação, também foi observada entre as amostras produzidas no alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata. Os teores de cobre, conforme esperado, também foram reduzidos pelo processo de bidestilação, assim como os teores de carbamato de etila. Na presença da prata, o carbamato de etila, no processo tradicional ficou abaixo do limite de quantificação e na bidestilação não foi sequer detectado, revelando que o uso de dispositivos de prata pode ser uma possível e interessante solução para a redução da presença deste composto na cachaça. Do ponto de vista sensorial, todas as amostras estudadas tiveram boa aceitação e não diferiram entre si, demonstrando que tanto a utilização do processo de destilação tradicional quanto do processo de bidestilação, assim como a presença da prata no interior dos alambiques não causam alteração significativa da qualidade sensorial do destilado revelando, portanto, ser perfeitamente possível seu uso para reduzir ou mesmo eliminar o carbamato de etila e outros compostos indesejáveis presentes na cachaça brasileira.

Palavras-chave: cachaça, bidestilação, aço inox, cobre, prata, carbamato de etila, qualidade, sensorial.

ABSTRACT

The Brazilian sugar cane spirit contamination by copper has been considered an obstacle to export this beverage and more recently, its possible involvement in the ethyl carbamate formation, a potentially carcinogenic substance, has been consistently cited as a reason to replace the copper of pot stills. However, It is known that copper, due to its catalyst potential, plays an important role in the sensory quality of the distilled beverages. The stainless steel was indicated to substitute de copper and the first spirits produced in stainless steel equipments presented a sensory defect, after related to the presence of dimethyl sulphide. The reduction of this substance in the final product can be possible with the introduction of a copper device inside the head of stainless steel pot stills. The double distillation process has also been suggested as an alternative to reduce the level of copper contamination and other undesirable compounds present in “cachaça”. Accordingly, the aim of this study was to verify the efficiency of the use of other forms of catalysts like silver, and the use of the double distillation, in order to obtain a distillate with good chemical and sensory quality and without the undesirable copper contamination. The silver is the noble metal more used industrially and its catalytic properties suggest its use as an effective catalyst for oxidation reactions. The double distillation is also a common practice used in the production of several spirits such as whisky, brandy and rum, and it has shown positive effects in the case of “cachaça”. Thus, samples of “cachaça” produced from common wines, but distilled into four different pot stills (copper, stainless steel, stainless steel with the copper device, and stainless steel with a silver device), with same size and shape, using the process of simple (traditional) and the double distillation, were compared based on its acidity and soluble solids, copper, alcohols and ethyl carbamate contents. Sensory tests of the samples were also performed. The results obtained with the double distillation process showed a significant reduction of the total acidity in all samples as well as in the volatile acidity of the “cachaça” double distilled in stainless steel pot still containing the silver device, when compared to traditional “cachaça” produced in the same pot still. In relation to alcohols contents (methanol, 1-butanol, 2-butanol, propanol, isobutanol and isoamyl), the methanol content found in the sample doubly distilled in copper pot still, was significantly

lower than the sample doubly distilled in the stainless steel pot still containing the silver device. A reduction in the isoamyl alcohol contents, due to the process of double distillation was also observed in the samples produced in the stainless steel pot still containing the silver device. The process of double distillation, as expected, also reduced the levels of copper and ethyl carbamate. In the presence of silver, the content of ethyl carbamate was below the limit of quantification in the traditionally distilled “cachaça” and even not detected in the double distilled one, showing that the use of the silver device is a possible and interesting solution for reducing the presence of this compound in the “cachaça”. Concerning about the sensory analysis, all samples were well accepted and did not differ significantly, showing that the use of the traditional process of distillation and the double distillation process, as well as the presence of silver do not cause significant change in the sensory quality of the distillate, indicating, therefore, to be quite possible its use to reduce or even eliminate the ethyl carbamate and other undesirable compounds present in Brazilian “cachaça”.

Keywords: “cachaça”, Brazilian sugar cane spirit, double distillation, stainless steel, copper, silver, ethyl carbamate, quality, sensory.

1. INTRODUÇÃO

A cachaça é o destilado mais consumido no território nacional, ocupando o segundo lugar entre as bebidas alcoólicas, atrás apenas da cerveja. De acordo com o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC) em 2009a, o Brasil produz cerca de 1,3 bilhão de litros por ano, entretanto, exporta apenas cerca de 1% desse total.

A contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre é considerada um entrave à exportação da bebida. No processo de destilação da aguardente ocorre a formação de carbonato básico de cobre, o azinhavre, na superfície do metal. Este carbonato é solubilizado pelos vapores ácidos produzidos durante a destilação, causando assim a contaminação do destilado pelos íons de cobre (FARIA; POURCHET CAMPOS, 1989).

A legislação brasileira limita o teor de cobre em bebidas destiladas em 5,0 mg/L; entretanto, a legislação de outros países não tolera mais que 2,0 mg/L de cobre nos destilados alcoólicos, embora nesta concentração o cobre não cause nenhum problema à saúde do consumidor. A presença de cobre em bebidas destiladas tem sido erroneamente citada como um problema de saúde pública (FARIA, 2000).

Por outro lado, alguns estudos apontam para o possível envolvimento do cobre nas reações de formação do carbamato de etila (RIFFKIN et al., 1989 citado por BRUNO, 2006; ARESTA et al., 2001 e BOSCOLO, 2001). A presença deste composto tem sido uma preocupação para os produtores por se tratar de uma substância potencialmente carcinogênica encontrada na aguardente de cana e cachaça em concentrações que superam o limite de 150 µg/L estabelecido pela legislação internacional, e que entrará em

vigor no Brasil a partir de junho de 2010, já constituindo a barreira técnica de maior relevância na exportação de cachaça.

Vários pesquisadores estudaram opções visando reduzir a contaminação da aguardente por íons de cobre, sendo uma das alternativas a utilização do aço inox, em substituição ao cobre, na construção dos alambiques (FARIA; POURCHET CAMPOS, 1989). Outra forma de redução dos íons de cobre é a realização da dupla destilação (BIZELLI et al., 2000), processo que tem sido associado também como forma de reduzir os teores do carbamato de etila presentes na cachaça (LELIS, 2006; BRUNO et al., 2007).

A substituição do cobre dos alambiques pelo aço inox e outros materiais acabou por destacar a importância deste metal na qualidade sensorial das aguardentes. Os destilados obtidos em alambiques de aço inox apresentam, por exemplo, um defeito sensorial característico, já relacionado à presença de dimetil sulfeto no produto final (ISIQUE et al., 1998; FARIA et al., 2004).

A redução na concentração desse composto sulfurado no produto final pode ser obtida, por exemplo, pela introdução de dispositivo de cobre no interior do capitel de alambique de aço inox, o qual funciona como catalisador de algumas reações que ocorrem durante a destilação (FARIA, 1982; FARIA; POURCHET CAMPOS, 1989). Além disso, a utilização do processo de bidestilação também se mostrou eficiente na redução dos teores deste composto (ROTA, 2008).

Com base em estudos anteriores, foi objetivo do presente trabalho verificar a eficiência da utilização de outros tipos de catalisadores, como por exemplo a prata, visando verificar seu efeito na redução do carbamato de etila e outros compostos indesejáveis, no sentido de garantir a obtenção de um destilado com boa qualidade

química e sensorial, sem apresentar contaminação pelo cobre. A prata é o metal nobre de maior uso industrial, notadamente nas peças de contato e suas propriedades a tem tornado a opção ideal para uso como um catalisador em reações de oxidação.

O efeito da bidestilação também foi testado por ser uma importante opção no sentido de avaliar o papel dos metais presentes nos alambiques na composição química dos destilados, assim com na sua qualidade sensorial.

2. OBJETIVOS

Foram objetivos do presente trabalho, avaliar o papel da bidestilação e a ação catalítica da prata, comparativamente ao cobre, durante o processo de destilação da cachaça, utilizando-se dispositivos desses metais colocados no interior do capitel de um alambique de aço inox. Este estudo foi baseado na composição e na aceitação sensorial das cachaças assim obtidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A História da Cachaça

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-de-açúcar, tendo desde então participação importante em nossa economia (BIZELLI et al., 2000).

A produção de aguardente de cana iniciou-se a partir de pequenos engenhos – as chamadas engenhocas – e seu consumo esteve desde o início vinculado predominantemente à população colonial de menor renda. (SOUZA, 2004).

As primeiras aguardentes brasileiras foram obtidas a partir do melaço, resíduo dos engenhos instalados pelos colonizadores portugueses. Não há registros exatos sobre qual teria sido o primeiro engenho a produzir aguardente de cana, porém é possível afirmar que, já nas primeiras décadas a partir do descobrimento do Brasil fabricava-se aguardente de cana. Segundo fontes documentais, no período de 1762 a 1817 já existiam dois tipos de bebidas destiladas, uma obtida diretamente do caldo de cana-de-açúcar fermentado e chamada de aguardente de cana e outra obtida a partir do resíduo dos engenhos e chamada de aguardente de mel ou cachaça (LIMA, 1983).

A aguardente obtida exclusivamente do caldo de cana-de-açúcar, que hoje representa a quase totalidade das aguardentes brasileiras, era até muito recentemente, oficialmente denominada “aguardente de cana” ou “caninha”, enquanto o termo popular “cachaça”, que a população nunca esqueceu, referia-se somente à aguardente obtida a partir do melaço de cana-de-açúcar (BRASIL, 1974).

No tempo da transmigração da Corte para o Rio de Janeiro, em 1808, a cachaça já era considerada um dos principais produtos da economia e era moeda corrente para a compra de escravos na África, sendo também usada como alimento complementar nas dietas consumidas nas travessias do Atlântico. As usinas de açúcar e álcool surgiram no final do século XIX, ameaçando a hegemonia dos engenhos que, até o início da década de 30, respondiam por dois terços do álcool e por quase todo o açúcar, cachaça e rapadura produzidos no estado de Minas Gerais. Nas regiões de menor dinamismo econômico do estado, o deslocamento da atividade canavieira para as usinas fez com que os pequenos engenhos se voltassem principalmente para a produção de rapadura e aguardente de cana.

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-de-açúcar e comercializava a aguardente que produzia. Poucos produtores engarrafavam seu produto e quase não havia engarrafadores exclusivos. Embora não houvesse um processo deliberado de envelhecimento, muitas aguardentes, dada sua comercialização lenta e reduzida, permaneciam armazenadas em tonéis de madeira por longos períodos, o que melhorava bastante sua qualidade sensorial.

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, atualmente espalhadas por todo o país (LIMA, 1983). A importância econômica e social da cachaça brasileira pode ser facilmente reconhecida, se considerarmos seu volume de produção.

3.2. O Mercado da Cachaça

Nos últimos anos a cadeia produtiva da cachaça vem se firmando como um importante produto do agronegócio brasileiro. Embora detenha ainda uma pequena participação, vem adquirindo espaço crescente na pauta de exportação do país (VERDI, 2006).

O Brasil produz aproximadamente 1,3 bilhão de litros de cachaça por ano. Atualmente, são mais de 40 mil produtores e 4 mil marcas. As micro-empresas correspondem a 99% do total de produtores e suas atividades agropecuárias incluem, além da produção de cachaça, a produção de milho, feijão, café, e leite, entre outras. O setor da cachaça é responsável pela geração de mais de 600 mil empregos, diretos e indiretos (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA, 2009b).

Conforme dados divulgados pela Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE) em 2008, baseados nos levantamentos de mercado da ACNielsen e da International Wine and Spirit Record (IWSR), o mercado nacional de bebidas, em relação ao volume, está dividido entre cerveja (88,8%) e cachaça (6,6%), sendo o restante para as demais bebidas (4,6%).

Os estados brasileiros que mais se destacam na produção da cachaça são: São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba. Os principais estados consumidores

são: São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Ceará, Bahia e Minas Gerais (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA, 2009b).

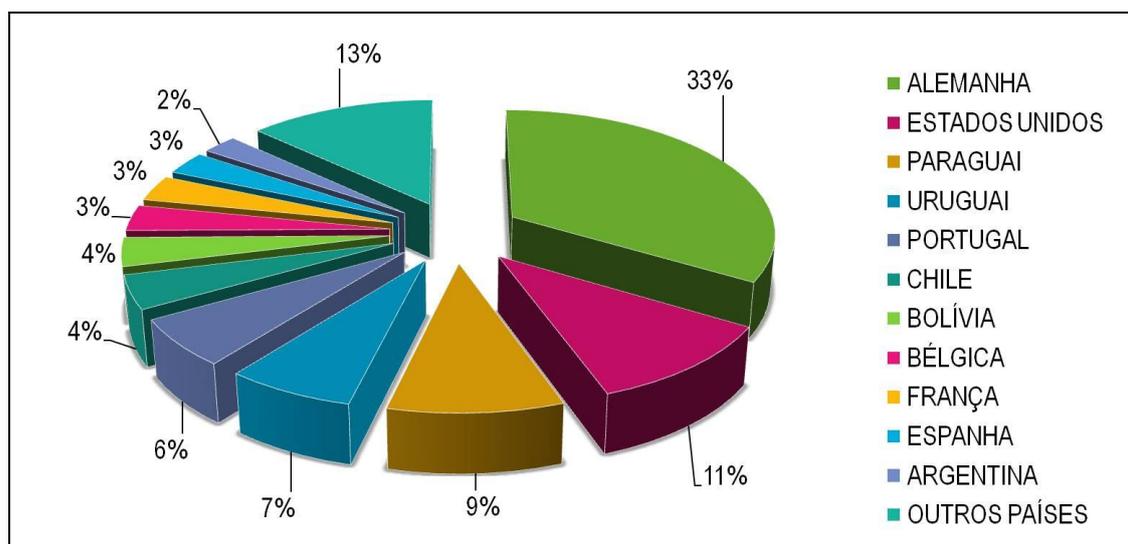
A cachaça constitui a terceira bebida destilada mais consumida no planeta de acordo com o *ranking* mundial do consumo de destilados publicado pelo Programa Brasileiro de Desenvolvimento da Cachaça (PBDAC). Tendo em vista este *ranking*, a cachaça perde somente para: a vodca e o sochu (bebida obtida da destilação do mosto fermentado de arroz, adicionado ou não de tubérculo, raiz amilácea e cereal, em conjunto ou separadamente), e ganha de várias bebidas destiladas bastante tradicionais como: rum, gim, uísque e conhaque (VERDI, 2006).

Mesmo com a produção de 1,3 bilhão de litros, menos de 1% da cachaça produzida anualmente é exportada. Essa baixa participação das exportações revela que a bebida detém significativo potencial de mercado. Atualmente, são aproximadamente 180 empresas exportadoras e a cachaça é exportada para mais de 55 mercados (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA, 2009a).

Um dos maiores entraves para o aumento da participação e sobrevivência dessas empresas no mercado é a alta carga tributária a qual o setor está sujeito. Essa alta carga tributária tem um impacto devastador para o setor, principalmente para as micro e pequenas empresas e contribui para o aumento da informalidade (ALVES, 2009).

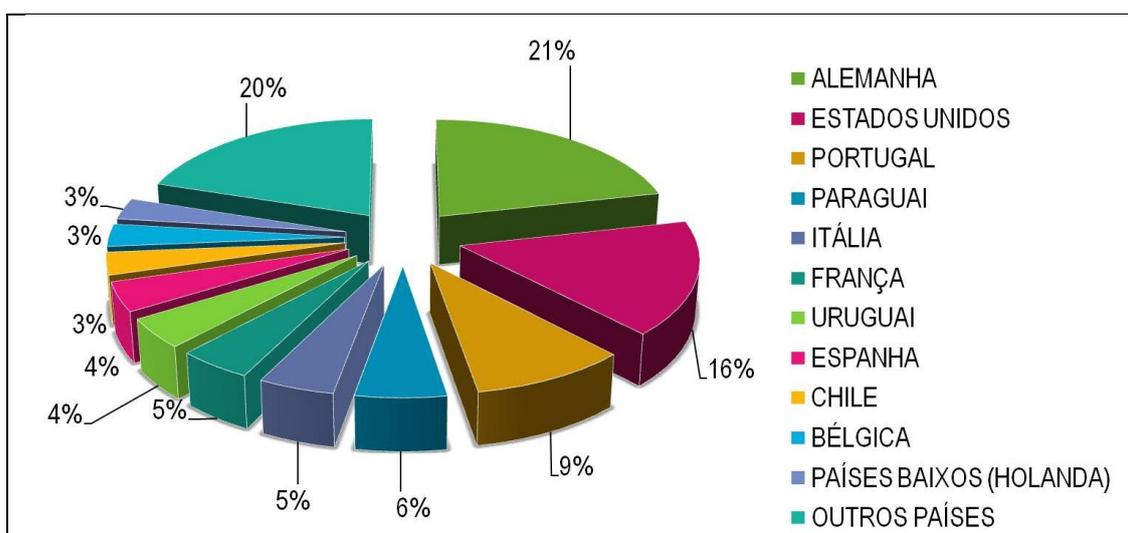
Ainda segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça – IBRAC (2009a), em 2008 foram exportados 11,09 milhões de litros gerando uma receita de US\$ 16,41 milhões, o que representou um crescimento de 18% em valor e 20% em volume em relação a 2007. Dentre os mercados de destino da Cachaça figuram países como Alemanha, Estados Unidos e França, dentre outros.

Os principais mercados de destino da cachaça, em volume, 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

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



Fonte: MDIC – ALICE WEB – NCM 2208.40.00

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

3.3. Legislação

Cachaça é definida pelo Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009 do Governo Federal (BRASIL, 2009) como a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de trinta e oito a quarenta e oito por cento 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.

Este mesmo decreto passou a regulamentar a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994 também do Governo Federal (BRASIL, 1994) que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas.

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, 2005c) 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 de Vinagre, que passam a constituir padrões oficiais para análise físico-química de bebidas e vinagre.

Já a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, alterada sob alguns aspectos pela Instrução Normativa nº 58 de 19 de dezembro de 2007, também do MAPA (BRASIL, 2008), trata de parâmetros da composição química, aditivos e coadjuvantes de fabricação, contaminantes, higiene e rotulagem, entre outros, visando desta maneira melhorias na qualidade deste tipo de bebida. Dentre os parâmetros da composição química está o coeficiente de congêneres, que são os compostos voláteis “não álcool”, também chamados de componentes secundários, que é caracterizado pela soma de: acidez volátil, aldeídos, ésteres totais, álcoois superiores, furfural e hidroximetilfurfural. Este coeficiente não pode ser inferior a 200 mg por 100 mL nem poderá ser superior a 650 mg por 100 mL de álcool anidro. Os componentes do coeficiente de congêneres devem ainda obedecer aos limites máximos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites máximos dos compostos constituintes do Coeficiente de Congêneres de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.

Componente	Limite máximo (mg/100 mL de álcool anidro)
Acidez volátil (expressa em ácido acético)	150,0
Ésteres totais (expressos em acetato de etila)	200,0
Aldeídos totais (expressos em acetaldeído)	30
Soma de furfural e hidroximetilfurfural	5
Soma dos álcoois isobutílico (2-metil propanol), isoamílicos (2-metil-1-butanol + 3 metil-1-butanol) e n-propílico (1-propanol)	360

Esta mesma Instrução Normativa estabelece também os limites para alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos cujos limites estão apresentados respectivamente nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Limites máximos de alguns contaminantes orgânicos de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.

Contaminantes Orgânicos	Limite máximo
Álcool metílico	20,0 mg/100 mL de álcool anidro
Carbamato de etila*	150,0 µg/L
Álcool sec-butílico (2-butanol)	10,0 mg/100 mL de álcool anidro
Álcool n-butílico (1-butanol)	3,0 mg/100 mL de álcool anidro

*componente a ser exigido à partir de 2010.

Tabela 3 – Limites máximos de alguns contaminantes inorgânicos de aguardentes, estabelecidos pela legislação brasileira.

Contaminantes Inorgânicos	Limite máximo
Cobre	5,0 mg/L
Chumbo	200,0 µg/L
Arsênio	100,0 µg/L

Além dos aspectos da qualidade, disposições de caráter burocrático e regulatório também são tratados pelas legislações. A Instrução Normativa nº 20 de 25 de outubro de 2005 (BRASIL, 2005b) aprova as Normas Relativas aos Requisitos e Procedimentos para Registro de Estabelecimentos Produtores de Aguardente de Cana e de Cachaça, organizados em Sociedade Cooperativa e os respectivos Produtos Elaborados e o Decreto 4.062 de 21 de dezembro de 2001 (BRASIL, 2001), do Governo Federal, define as expressões "cachaça", "Brasil" e "cachaça do Brasil" como indicações geográficas e dá outras providências.

3.4. Processo Produtivo

3.4.1. Matéria-Prima

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*, L.) é uma planta tropical que se desenvolve bem em regiões com clima quente (temperaturas mínimas de 20 °C). 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).

Para que se obtenha bons resultados na fabricação da aguardente de cana-de-açúcar, a matéria prima deve estar perfeitamente madura e em boas condições fitossanitárias e tecnológicas, ou seja, ter sido recentemente colhida e não apresentar sinais de deterioração (LIMA, 1983).

3.4.2. Preparo do Mosto

O caldo de cana-de-açúcar extraído pelas moendas arrasta várias impurezas grosseiras, tais como bagacilho e terra, que aumentam sua quantidade durante o preparo da cana, assentamento inadequado da bagaceira, além do carregamento mecanizado. A separação dessas impurezas é importante pelos inconvenientes que promove, uma vez que agem como focos de contaminações, provocando entupimento de canalizações e bicos, além da formação de produtos indesejáveis para a qualidade da aguardente como, por exemplo, o furfural e o metanol (MUTTON; MUTTON, 2005).

O caldo de cana, conforme obtido nas moendas, pode ser considerado um mosto natural, já que é um líquido que pode ser fermentado e por definição pode ser denominado mosto. Porém, a fermentação que interessa na produção de aguardente, além de garantir um produto de boa qualidade, deve prover, também, condições economicamente viáveis de obtenção do produto, o que vai exigir que o mosto satisfaça determinadas condições, que o caldo que sai das moendas não apresenta. O caldo puro apresenta teores muito elevados de açúcares, o que pode inibir a ação da levedura, interrompendo assim o processo de fermentação. Por este fato, deve ser diluído para ajustar-se à capacidade da levedura em consumir todo o açúcar presente. Além disso, algumas correções na acidez (o pH ótimo da levedura situa-se em torno de 4,5) e o

controle da temperatura (em torno de 30 °C), devem ser feitos para que a fermentação se processe adequadamente e com maior rendimento (LIMA, 1983; MUTTON; MUTTON, 2005 e ROSA et al., 2006).

3.4.3. Fermentação

Fermentação é todo fenômeno causado por microorganismos vivos, sejam bactérias, fungos ou leveduras, que decompõe e transformam um determinado substrato. No caso específico da fermentação alcoólica, o processo utiliza um substrato açucarado, que é transformado em gás carbônico (CO₂) e etanol, através da ação predominante de leveduras (MUTTON; MUTTON, 2005).

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 CO₂, aumento de temperatura, aumento da porcentagem alcoólica, aumento da acidez, formação de espumas 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 ainda verifica-se aumento da acidez, redução da temperatura e do desprendimento de CO₂, em virtude da menor formação de etanol, devido ao esgotamento do meio. Concluída a fermentação alcoólica, a superfície do líquido fica tranqüila e limpa de espumas (FARIA, 2000; MUTTON; MUTTON, 2005).

Após a fermentação do caldo de cana, o mosto recebe a designação de vinho apresentando uma composição variável de substâncias gasosas, sólidas e líquidas. O gás carbônico, formado durante a transformação do ácido pirúvico em acetaldeído, permanece dissolvido em pequena proporção no vinho e é seu principal componente gasoso. Os sólidos são basicamente constituídos por células de leveduras e bactérias, sais minerais, açúcares que não fermentaram e impurezas mecânicas em suspensão. Finalmente, constituindo a fase líquida do vinho, estão a água e o etanol, seus componentes mais importantes do ponto de vista quantitativo, contribuindo com 89-94% e 5-10% em volume, respectivamente. Em quantidades menores estão uma série de outros compostos chamados secundários (ácidos succínico e acético, glicerina, furfural, álcoois superiores - amílico, isoamílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico -, aldeído acético, etc), que são os principais responsáveis pelo aroma e sabor, típicos da aguardente de cana (YOKOYA, 1995; FARIA et al., 2003b; MUTTON; MUTTON, 2005).

3.4.4. Destilação

Após a fermentação, o vinho é destilado em alambiques ou colunas de vários tipos e tamanhos, de forma a se obter o destilado alcoólico simples de cana, a ser posteriormente diluído, ou diretamente, a cachaça (FARIA, 2000). Existe um grande número de tipos de aparelhos destilatórios disponíveis, oferecendo uma ampla faixa de flexibilidade para o refinamento das bebidas destiladas, sendo os mais difundidos o alambique (destilação descontínua) e a coluna contínua (BOZA; HORII, 1999).

O processo de destilação separa os diversos componentes do vinho em duas frações: volátil e fixa. Os componentes voláteis são representados pela água, etanol,

metanol, álcoois superiores ou óleo fúsel, ácido acético, ésteres e gás carbônico. Os não voláteis ou fixos são constituídos pelos sólidos presentes no mosto, células de leveduras e bactérias, minerais e ácidos fixos orgânicos e inorgânicos, eventualmente adicionados (LIMA, 1983).

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).

Ainda segundo Lima (1964), a destilação, seja qual for o tipo de aparelho destilatório, fonte de aquecimento, ou natureza do vinho, deve ser conduzida o mais lentamente possível.

Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, sendo, portanto, possível a sua separação pelo processo de destilação. Assim, de uma maneira geral, os componentes mais voláteis são recolhidos na primeira fração do destilado denominado de “cabeça”, e os menos voláteis nas frações finais, denominada “cauda”. A porção intermediária conhecida como “coração” é constituída principalmente de frações medianamente voláteis (YOKOYA, 1995) que poderá ser destinada ao envelhecimento e posterior comercialização após as operações de filtração, embalagem e identificação do produto (MUTTON; MUTTON, 2005).

Embora a cachaça recém-destilada já apresente qualidades sensoriais de uma bebida pronta para o consumo, o envelhecimento em tonéis de madeira é também considerado etapa importante na sua fabricação, em função da efetiva contribuição que

representa para a sua qualidade sensorial. Infelizmente, o envelhecimento ainda é considerado etapa opcional pela Legislação Brasileira.

3.4.5. Bidestilação

A maioria dos produtores de aguardente de cana realiza uma única destilação. Outro processo que pode ser realizado é o da dupla destilação da aguardente de cana, o qual influencia de modo positivo as características físico-químicas da bebida, com redução dos teores de cobre e acidez acética, dentre outros parâmetros tecnológicos analisados (BIZELLI et al., 2000).

A bidestilação, prática normalmente adotada na produção de outras bebidas destiladas, como o uísque, o conhaque e o rum, foi proposta pela primeira vez por Novaes (1995) visando a obtenção de um destilado mais leve para ser posteriormente envelhecido.

Nesse caso, o vinho é destilado até que todo o álcool presente seja recuperado, sendo o destilado assim obtido (30% volume de álcool a 20 °C) submetido a uma nova destilação, onde são separadas a “cabeça” (10%), o “coração” (80%) e a “cauda” (10%), conforme a destilação tradicional da cachaça. O destilado alcoólico simples assim obtido é então envelhecido e/ou diluído para a produção da cachaça.

Com a segunda destilação, há redução significativa do volume para armazenamento (coração) pela eliminação de novas frações de cabeça e cauda. Por outro lado, com a elevação do grau alcoólico deste novo destilado, muitas vezes acima dos valores recomendados para comercialização, antecedendo o engarrafamento deve-se

corrigir o teor alcoólico do destilado através da adição de água destilada (MUTTON; MUTTON, 2005).

3.5. Análise Sensorial

De acordo com Berry (1995) o sabor das bebidas alcoólicas é formado por inúmeros compostos orgânicos voláteis que lhe conferem odor e sabor típicos. Esses compostos podem ser divididos em vários grupos de acordo com sua natureza química. Alcóois superiores, ácidos graxos e ésteres formam quantitativa e qualitativamente os grupos mais importantes presentes nas bebidas alcoólicas, sendo os alcóois superiores os mais abundantes.

Estudos sobre alimentos e bebidas, visando relacionar os componentes responsáveis pelo aroma e sabor com sua qualidade, são monitorados pela análise sensorial. Essa continua sendo a única forma de avaliar a aceitação dos mesmos pela percepção humana (STONE; SIDEL, 1993 citado por JANZANTTI, 2004).

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 objetivo 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 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).

As metodologias tradicionais para analisar dados de testes afetivos têm mostrado limitações e deficiências. Geralmente após a realização dos testes afetivos, os dados são analisados estatisticamente por meio da análise de variância e por testes de comparação de médias. Dessa forma, para cada produto avaliado obtém-se a média do grupo de consumidores assumindo, portanto, que todos os respondentes possuem o mesmo comportamento, desconsiderando suas individualidades. Com isto, pode ocorrer perda de importantes informações (REIS et al., 2006). A simples média de aceitação, quando existem categorias de consumidores com preferências opostas, faz com que o resultado de um grupo cancele o do outro (BEHRENS et al., 1999; DAMÁSIO et al., 1999; MACFIE, 1990).

Com a finalidade de analisar os dados afetivos, levando-se em consideração a resposta individual de cada consumidor, e não somente a média do grupo de consumidores que avaliaram os produtos, foi desenvolvida a técnica intitulada Mapa de Preferência Interno, que tem sido largamente utilizada por cientistas da área de análise sensorial (BEHRENS et al., 1999).

A técnica do Mapa de Preferência Interno utiliza análise estatística multivariada para obter, num espaço multidimensional, uma representação gráfica das diferenças de aceitação entre produtos, identificando o indivíduo e suas preferências (ELMORE et al.,

1999; SCHLICH; MCEWAN, 1992 citado por OLIVEIRA et al., 2004). Permite, ainda, identificar as amostras mais aceitas pela maioria da população do estudo e, ao considerar a individualidade de cada julgador, caracterizar grupos com diferentes preferências e padrões de consumo. Os Mapas podem ser divididos em duas categorias: interno, quando se constrói o espaço vetorial sobre dados de aceitação/preferência gerados a partir de testes afetivos, e externo, onde o espaço vetorial é construído com dados de análise descritiva ou outras caracterizações físico-químicas e, depois correlacionado com dados de aceitação (LAWLESS; HEYMANN, 1998 citado por OLIVEIRA et al., 2004; MACFIE; THOMSON, 1988).

O Mapa de Preferência Interno (MDPREF) é gerado a partir de uma matriz com os dados de aceitação de uma equipe de consumidores, sobre um mesmo conjunto de amostras (MACFIE; THOMSON, 1988), não permitindo portanto, o uso de delineamento de blocos incompletos (DAMÁSIO et al., 1999).

3.6. Qualidade da Cachaça

A possibilidade do aumento das exportações da cachaça, além de gerar divisas ao país, traria também uma melhor qualidade da bebida, uma vez que a competitividade do mercado externo impõe o estabelecimento de padrões de qualidade mais rígidos e uso de métodos analíticos adequados (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS, 2008).

Cardello e Faria (1998) destacaram que, apesar da importância econômica e social da aguardente brasileira, são ainda muito escassos os estudos sobre sua qualidade

sensorial. Porém, as crescentes exigências do mercado têm estimulado maiores cuidados com a qualidade dessa bebida.

A obtenção de uma cachaça de qualidade e economicamente viável começa com a matéria-prima, ou seja, com os cuidados no plantio da cana de açúcar, no corte, obtenção de talhões perfeitamente maduros, em condições fitossanitárias, colhidos recentemente e sem apresentar qualquer tipo de deterioração.

A principal etapa do processo de produção da cachaça é a fermentação. Nesta etapa o açúcar e outros compostos presentes no mosto são transformados em etanol, CO₂ e outros compostos que são responsáveis pela qualidade e eventuais defeitos do produto. Na destilação ocorre a separação, a seleção e a concentração dos componentes voláteis oriundos do mosto fermentado e ainda algumas reações químicas induzidas pelo calor (JANZANTTI, 2004). O processo de destilação portanto, também influi na composição e na qualidade sensorial da aguardente (SUOMALAINEN; LEHTONEN, 1979 citado por JANZANTTI, 2004; BOZA; HORII, 1999).

Cardoso et al. (2003) verificaram que o material do destilador tem influência na composição química das aguardentes de cana, pois, variando-se o material que compõe a coluna de destilação, alteram-se quantitativamente as características químicas e sensoriais do destilado.

3.6.1. Prata

A prata é um elemento químico puro e metálico que no estado natural apresenta-se branco e brilhante. Seu símbolo químico, Ag, deriva de argentum (prata, em latim). Dúctil e maleável, de fácil manipulação química e mecânica, a prata é o metal de maior

condutibilidade elétrica e calorífica. Tal como o ouro, é muito mole em estado puro. Na sua liga com o cobre, adquire maior dureza e resistência, mas também se torna mais oxidável (CODINA, 2000).

A prata não oxida em contato com o ar, exceto quando ele contém gás sulfídrico, caso em que escurece. De atividade química discreta, reage com os ácidos nítrico e sulfúrico, com o enxofre e com os derivados deste (RICK, 2006).

3.6.2. Cobre

O cobre tem sido ao longo dos tempos, o material de eleição usado na construção dos alambiques e aparelhos destiladores, devido sem dúvida, às suas propriedades físicas, que lhe permitem ser trabalhado por técnicas rústicas, como também por sua durabilidade. Sabe-se hoje que o cobre também interfere de forma importante no processo de destilação, catalisando várias reações químicas entre os componentes voláteis presentes no vinho (COLE; NOBLE, 1995).

Entretanto, um dos problemas relacionados à produção das bebidas destiladas, tem sido desde há muito tempo, sua contaminação pelo cobre presente nos alambiques e aparelhos de destilação. O controle do teor de cobre presente nas bebidas destiladas ainda é uma preocupação constante dos legisladores e órgãos de fiscalização em todo o mundo, no sentido de garantir um maior cuidado por parte dos produtores, pois como se sabe, destilações conduzidas corretamente em equipamentos limpos reduzem sensivelmente os níveis de contaminação da bebida pelo cobre (FARIA, 2000).

A contaminação pelo cobre 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

descendentes internas dos aparelhos de destilação, especialmente na serpentina e que, ao ser dissolvido pelos vapores alcoólicos levemente ácidos, vai contaminar o destilado (LUCENA, 1959 citado por BIZELLI et al., 2000; FARIA, 1982).

Várias tentativas foram realizadas com vistas a reduzir ou eliminar o cobre presente nas aguardentes, porém, dentre elas, a substituição do cobre dos alambiques por aço inox, acabou adotada como a melhor solução já que não representava nenhuma nova etapa ou procedimento adicional ao processo (LIMA, 1964).

De fato, o problema de contaminação foi evidentemente resolvido, porém, as aguardentes assim obtidas apresentaram qualidades sensoriais muito inferiores às destiladas em equipamentos de cobre, sendo mesmo consideradas indesejáveis (FARIA, 1982).

Este fato vem sendo confirmado por outros diversos autores. Amostras destiladas em colunas recheadas com alumínio ou porcelana, possuem características químicas e sensoriais diferentes entre si e entre os destilados em aço inox e cobre. Dentre estes materiais, o que mais se assemelha ao cobre é o aço inox, o qual apresenta a desvantagem de conduzir a teores elevados de dimetil sulfeto (DMS) no destilado final (CARDOSO et al., 2003).

Com base na hipótese que o cobre retirava compostos indesejáveis, presentes nos vapores e na constatação de que, a contaminação somente ocorria na parte descendente do alambique, foi apresentada uma solução tecnológica, que tornou possível evitar a referida contaminação, sem causar prejuízo às qualidades sensoriais da cachaça. Trata-se do uso de um dispositivo de cobre no interior do capitel de alambiques de aço inox (FARIA, 1982) (FARIA; POURCHET CAMPOS, 1989).

Outra forma de reduzir os teores de cobre sem prejudicar a qualidade sensorial dos destilados é utilizar o processo de bidestilação da cachaça, conforme proposto por Novaes (1999) e avaliado por Bizelli et al. (2000) e Rota (2008).

Outras medidas utilizadas para reduzir os teores de cobre são baseadas na utilização de resinas catiônicas e do emprego de carvão ativado (BRUNO, 2006).

3.6.3. Carbamato de Etila

O carbamato de etila é uma substância potencialmente carcinogênica encontrada em certas bebidas fermento-destiladas, nas quais se incluem a aguardente de cana e a cachaça. Nestes produtos, o teor desse contaminante tem, freqüentemente, alcançado valores superiores a 150 µg/L, limite estabelecido pela legislação, e que constitui atualmente a barreira técnica de maior relevância na exportação de cachaça.

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. Sua ocorrência nesses produtos dificilmente ultrapassa 10-20 ppb (NOVAES, 1997; RIFFKIN et al., 1989 citado por BRUNO, 2006).

O mecanismo de formação de carbamato de etila em bebidas alcoólicas ainda não é bem compreendido. Em vinhos, já são reconhecidos como precursores a uréia, o carbamilsulfato, a arginina e a citrulina, compostos estes, formados durante as fermentações alcoólica e malolática. Tais compostos podem reagir com o etanol em pH ácido, formando assim o carbamato de etila, reação que é favorecida pelo aumento da concentração dos reagentes, do tempo e da temperatura (LAWRENCE et al., 1990 citado por LABANCA et al., 2008; ORDUNÃ et al., 2000; UTHURRY et al., 2006).

Em destilados a formação de carbamato de etila pode ocorrer antes, durante e depois do processo de destilação (BOSCOLO, 2001), incluindo o armazenamento da bebida, pela reação do etanol com alguns compostos nitrogenados (NAGATO et al., 2003). Praticamente “todo” o carbamato de etila é formado entre 24 e 48h após a destilação (ARESTA et al., 2001).

A formação antes da destilação ocorre pelas mesmas vias apresentadas no caso do vinho. Entretanto, a contribuição do carbamato de etila, formado na etapa de fermentação, para o produto final não é considerável, uma vez que o ponto de ebulição deste composto é 185 °C e o processo de destilação o remove quase por completo (ARESTA et al., 2001). Por isso, os níveis de carbamato de etila nesses produtos estão associados aos precursores nitrogenados que aparecem antes e durante a destilação (MACKENZIE et al., 1990; BUJAKE, 1992 citado por BRUNO, 2006; TAKI et al., 1992 citado por BRUNO, 2006; NOVAES, 1997; ARESTA et al., 2001).

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

Um dos mecanismos que envolve a complexação do cianeto pelo Cu^{2+} , seguida pela oxidação a cianogênio e subsequente transformação a cianato, pode ser observado na Figura 3. O cianato, por sua vez, pode reagir com o etanol e formar o carbamato de etila (BOSCOLO, 2001).

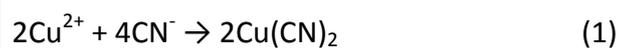


FIGURA 3 – Reações que envolvem a formação do carbamato de etila, a partir do íon cianeto, na presença de cobre.

Outro mecanismo proposto envolve a auto-oxidação de compostos insaturados presentes em bebidas alcoólicas pela ação da luz 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 (RIFFKIN et al., 1989 citado por BRUNO, 2006; ARESTA et al., 2001), 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, 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 em cobre, cujos orifícios estejam fixados paralelamente à coluna, de modo a conferir um menor grau de retificação (ARESTA et al., 2001).

Bruno et al. (2007) observaram uma grande dependência dos teores de carbamato de etila em cachaças com a configuração do sistema de destilação e também do processo de destilação. Foi constatado um favorecimento da formação do carbamato de etila pelos precursores nitrogenados formados durante a destilação, pelas altas temperaturas utilizadas na destilação e também por taxas de refluxo inadequadas.

Em um estudo com amostras comerciais de cinco Estados brasileiros (MG, RJ, SP, ES e CE) produzidas em alambiques de cobre e em colunas de aço inox, Lelis (2006) verificou que, dependendo do sistema de produção, os teores de carbamato de etila são maiores nas aguardentes produzidas em alambique de cobre. Este resultado teve comportamento semelhante ao apresentado nos estudos de Boscolo (2001) e Aresta et al. (2001), os quais sugerem que a formação deste composto está ligada à presença do cobre na bebida. Amostras analisadas por Bruno et al. (2007) também apresentaram baixos teores de carbamato de etila em amostras de cachaça produzidas em alambiques de aço inox.

Por outro lado, estudos mais recentes chegaram a resultados contrários aos anteriores. Barcelos et al. (2007) mostraram maiores teores de carbamato de etila em cachaças com menores teores de cobre. Da mesma forma, foi observado a não existência de correlações significativas em nível de 5% entre os teores de carbamato de etila e teores de cobre (LABANCA et al., 2008; ANDRADE-SOBRINHO et al., 2009), assim como para com o grau alcoólico e o pH (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2009).

Quanto ao sistema de destilação, aguardentes de cana produzidas em alambiques tenderam a apresentar teores de carbamato de etila inferiores aos apresentados pelas aguardentes produzidas em colunas (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2009). Além disso,

cachaças produzidas pelo processo de dupla destilação em alambique de cobre também apresentaram baixos teores deste composto (BRUNO et al., 2007), embora ainda não tenha sido encontrada nenhuma relação clara entre os teores de carbamato de etila e o processo de destilação (simples ou dupla) (NÓBREGA et al., 2009).

3.6.4. Ácidos

A acidez é representada por compostos mais solúveis em água e com elevado ponto de ebulição, que destilam na metade final do coração e na totalidade da cauda (LÉAUTÉ, 1990). No caso da cachaça, a acidez é de grande importância, constituindo um fator de qualidade, uma vez que durante sua produção os ácidos reagem com os álcoois presentes, aumentando a formação dos ésteres, que são os principais constituintes responsáveis pelo aroma da bebida. O excesso de acidez promove sabor indesejado e ligeiramente “agressivo” em aguardente de cana, depreciando a qualidade da bebida (CHERUBIN, 1998 citado por JERONIMO, 2004).

Os ácidos orgânicos têm suas características próprias de sabor. O ácido succínico tem um sabor salgado "salty" incomum, amargo, além da sua acidez. O ácido acético apresenta aroma característico e efeito percebido no palato posterior (WHITING, 1976 citado por JERONIMO, 2004).

3.6.5. Álcoois

Os álcoois superiores, conhecidos também como óleo fúsel, formam quantitativamente o maior grupo de compostos responsáveis pelo aroma e sabor das bebidas alcoólicas. Este grupo é composto por álcoois alifáticos e aromáticos. Os

principais álcoois superiores encontrados nas aguardentes de cana são o amílico, isoamílico, propanol, isobutanol, isopropanol e butanol. Os álcoois hexílico, heptílico e octílico estão presentes em mínimas quantidades (LIMA, 1964). A produção de álcoois superiores parece ser uma característica própria das leveduras em geral, e as quantidades produzidas variam com as condições de fermentação e também com o gênero, espécie e provavelmente com a linhagem utilizada (GIUDICI et al., 1990 citado por JERONIMO, 2004).

Almeida e Barreto (1971) citado por Jeronimo (2004) verificaram que as aguardentes consideradas de boa qualidade apresentam somente os álcoois propanol, isobutanol e isoamílico com teores variando de 7,00; 6,40 e 19,60 a máximos de 65,20; 36,60 e 98,50 mg/100 mL de amostra, respectivamente. As amostras consideradas de qualidade inferior apresentaram um teor elevado de propanol.

Souza e Llistó (1978) também citados por Jeronimo (2004), descrevem que grandes quantidades de óleo fúsel diminuem o valor comercial e a qualidade das aguardentes, e que o teor dos álcoois superiores normalmente deve proporcionalmente acompanhar os teores de ésteres numa aguardente de boa qualidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Com vistas a verificar o efeito dos metais cobre e prata, acoplados a alambiques, na composição final dos destilados neles obtidos, e, considerando-se os inúmeros fatores que também podem ter efeito nessa composição, optou-se por comparar destilados pareados, ou seja, oriundos de um mesmo vinho e destilados nas mesmas condições em alambiques idênticos, sendo um de cobre e outro de aço inox, podendo conter ou não, no interior do capitel do alambique de aço inox, dispositivos de cobre ou de prata.

4.1. Material

Oito amostras de aguardente de cana-de-açúcar obtidas em laboratório a partir de um mesmo vinho de caldo de cana-de-açúcar adquirido de um produtor da região foram comparativamente avaliadas nesse estudo. Para tanto, foram utilizados alambiques de mesmo tamanho e formato, com capacidade de 20 L, sendo um de cobre e o outro de aço inox. No interior do capitel do alambique de aço inox (Figura 4A) havia ainda a possibilidade de ser acrescentado o dispositivo de cobre ou de prata, apresentados na Figura 4B, sendo possível, desta maneira, destilar o vinho em quatro tipos diferentes de alambiques: alambique de cobre, alambique de aço inox, alambique de aço inox com dispositivo de cobre no interior do capitel e alambique de aço inox com dispositivo de prata no interior do capitel. A destilação foi conduzida de duas formas: por destilação simples (ou tradicional) e por bidestilação, possibilitando assim, a obtenção de oito amostras distintas.

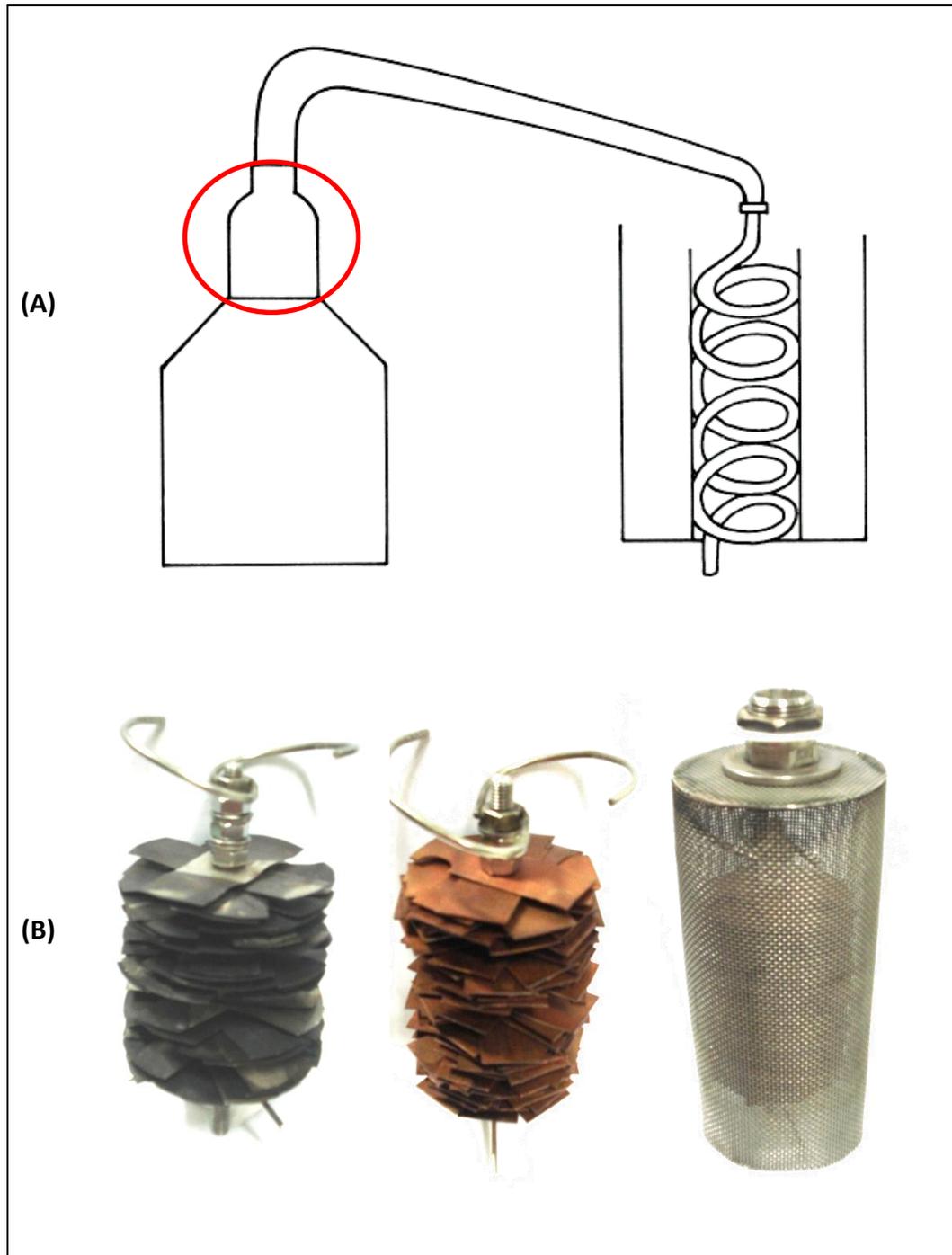


FIGURA 4 – Esquema dos alambiques de cobre e de aço inoxidável (A) e foto dos dispositivos utilizados no interior do capitel (B).

4.1.1. Obtenção das amostras

As oito amostras de cachaça mencionadas foram produzidas no Laboratório do Departamento de Alimentos e Nutrição (DAN), da Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da UNESP, campus de Araraquara-SP, no mês de novembro de 2007.

Utilizando-se os quatro tipos de alambiques citados no item 4.1, foram obtidas quatro amostras de aguardente de cana-de-açúcar pelo processo tradicional de destilação (designadas como “cachaças tradicionais”) e outras quatro pelo processo de dupla destilação (designadas como “cachaças bidestiladas”), da seguinte maneira:

a) Cachaças Tradicionais: para a produção de cada amostra foram utilizados 20 L de vinho, sendo necessário um total de 80 L para a produção das 4 amostras de cachaças tradicionais. Durante as destilações, o destilado foi recolhido em três frações distintas. A fração “cabeça” do destilado foi recolhida até o teor alcoólico médio de 60% (V/V) a 20 °C e, a seguir, foi recolhida a fração “coração” até o teor médio de 40±1% (V/V) de álcool a 20 °C, principal objetivo da destilação e que constituiu a bebida. Finalmente, separou-se a fração “cauda”, fração final da destilação, a qual foi recolhida até atingir teor alcoólico médio de 5% (V/V) a 20 °C.

b) Cachaças Bidestiladas: para a produção de cada amostra de cachaça bidestilada foram utilizados 60 L de vinho, totalizando assim 240 L para a produção das 4 cachaças bidestiladas. No processo de bidestilação, o vinho foi destilado em uma primeira etapa dando origem ao “flegma”, que, por sua vez, foi novamente destilado dando origem à “cachaça bidestilada”. A destilação do vinho

para obtenção do “flegma” também foi conduzida nos alambiques já descritos anteriormente. Na primeira destilação, o destilado foi coletado em um recipiente adequado, até um teor alcoólico em torno de 30% (V/V) a 20 °C. Este processo de obtenção do “flegma” foi realizado por três vezes (três destilações de 20 L de vinho cada uma), para se obter volume suficiente, a fim de preencher a carga útil do aparelho de destilação. Deste modo, ao final destas três destilações, os “flegmas” obtidos foram reunidos, obtendo-se os volumes necessários à bidestilação. Na segunda destilação foram separadas as frações “cabeça”, “coração” e “cauda”, de forma semelhante à realizada para obtenção das amostras tradicionais. A fração “cabeça”, cujo volume equivale a cerca de 2% do volume de “flegma” posto a destilar, foi a primeira a ser recolhida, com teor alcoólico em torno de 70% (V/V) a 20 °C, conforme proposto por Léauté (1990). A fração “coração”, principal objetivo dessa segunda destilação, foi recolhida a um teor alcoólico médio de $60\pm 1\%$ (V/V) a 20 °C e, posteriormente diluída com água destilada, até o teor alcoólico médio de 40% (V/V) a 20 °C. Por fim, a fração “cauda” foi recolhida até um teor alcoólico médio de 5% (V/V) a 20 °C, já que nessa concentração o álcool contido no vinho está praticamente esgotado, de acordo com Valsechi (1970), citado por Bizelli et al. (2000). É importante destacar que, para cada cachaça bidestilada, tanto as primeiras destilações para obtenção do “flegma”, quanto a redestilação deste foram sempre realizadas no mesmo alambique.

Desta forma foram obtidas as oito cachaças, a partir do mesmo caldo fermentado, e designadas pelas letras:

A – cachaça tradicionalmente destilada em alambique de cobre

B – cachaça tradicionalmente destilada em alambique de aço inox

C – cachaça tradicionalmente destilada em alambique de aço inox contendo um dispositivo de cobre em seu capitel

D – cachaça tradicionalmente destilada em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel

E – cachaça bidestilada em alambique de cobre

F – cachaça bidestilada em alambique de aço inox

G – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre em seu capitel

H – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata em seu capitel

Cabe destacar que as amostras foram destiladas em alambiques de mesmo tamanho, formato, capacidade e em condições semelhantes, apresentando, portanto, como principais diferenças entre si, o material do alambique, a presença ou ausência de dispositivo de prata ou de cobre no interior dos capitéis, assim como o processo de destilação utilizado (destilação tradicional ou bidestilação).

Ao final dos ensaios, as frações “coração” de cada amostra foram acondicionadas em frascos de vidro previamente higienizados, de 700 mL, e fechados com rolha de plástico, dando origem a cada uma das oito cachaças objeto de estudo desse trabalho.

4.2. Métodos

As oito cachaças obtidas, conforme descrito anteriormente, foram submetidas a testes físico-químicos e sensoriais, de acordo com as seguintes metodologias:

4.2.1. Determinações Físico-Químicas

As determinações físico-químicas descritas a seguir foram realizadas durante o processo e/ou no produto final, sempre em triplicata.

4.2.1.1. Determinação do Teor Alcoólico

Visando a obtenção de amostras padronizadas, o teor alcoólico dos destilados foi monitorado, ao longo dos processos de destilação e no produto final, pelo uso de um alcoômetro Gay Lussac, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL) de 2005.

4.2.1.2. Determinação da Acidez Fixa e Volátil

A acidez fixa e volátil das amostras (mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro) foram realizadas segundo as Normas Analíticas do IAL (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

4.2.1.3. Determinação do pH

O pH foi também determinado com o auxílio de um pHmetro digital (Tecnal Tec-2), segundo as Normas Analíticas do IAL (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

4.2.2. Determinação de Alguns Componentes Importantes para a Qualidade da Cachaça

4.2.2.1. Determinação de Compostos Voláteis Majoritários

Foram determinados os teores de acetaldeído e de alguns álcoois (metanol, 2-butanol, propanol, isobutanol, butanol e isoamílico).

A determinação desses compostos foi feita por cromatografia em fase gasosa (CG), sendo a amostra injetada, sem tratamento prévio, em um cromatógrafo a gás HP (modelo 5890) equipado com detector de ionização de chama (FID). A separação foi feita utilizando-se em uma coluna HP- FFAP (50 m x 0,22 mm x 0,33 μ m).

A programação do processo de aquecimento começou com uma temperatura de 40 °C por 2 minutos, seguida de aquecimento até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 220 °C. As análises qualitativas foram feitas com base nos tempos de retenção e as quantitativas utilizando o método de adição de padrão.

4.2.2.2. Determinação dos Teores de Cobre

Os teores de cobre das amostras foram determinados utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi com chama de ar-acetileno, Modelo Z-8100, segundo metodologia descrita pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC) em 2000.

4.2.2.3. Determinação de Carbamato de Etila

O teor de carbamato de etila foi determinado em um cromatógrafo em fase gasosa Shimadzu GC17A acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP5050A operando em modo SIM ($m/z = 62$). Foi utilizada uma coluna HP-FFAP (48 m x 0,20 mm x 0,33 μm), com gradiente de temperatura de 90 °C (2 minutos), taxa de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C e outra taxa de aquecimento de 40 °C/min até 220 °C (2 minutos). As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas durante a análise a 230 °C e 240 °C, respectivamente (NAGATO et al., 2003).

4.2.3. Perfil de Voláteis Minoritários

O extrato foi obtido por extração em fase sólida conforme metodologia validada por López et al. (2002). Nesta etapa, um cartucho de 3 mL contendo 0,2 g de polímero Lichrolut EN foi primeiramente lavado com 4mL de diclorometano, seco e posteriormente condicionado com 4 mL de metanol e 4 mL de solução hidroalcoólica a 12% de etanol (V/V). Em seguida, 20 mL de uma solução de cachaça/água (1:1) foram percoladas pelo cartucho. O polímero foi lavado com 4 mL de água, seco e a eluição feita com 1,5 mL de diclorometano. A seguir, foram adicionados 5 μL da solução de padrão interno, preparada com 2-octanol a 300 $\mu\text{g/g}$ de diclorometano.

Os compostos voláteis da cachaça foram separados utilizando-se um cromatógrafo gasoso de alta resolução da marca Shimadzu, modelo 2010, equipado com injetor *split/splitless* e detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi DB-Wax (30 m x 0,25 mm diâmetro interno, com espessura de filme de 0,25 μm de fase estacionária). A temperatura inicial da coluna foi mantida por 5 min à 40 °C, e depois programada com

rampa de temperatura de 3 °C/min até 200 °C e assim mantida por mais 30 min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 230 °C e de 250 °C, respectivamente. O fluxo de hidrogênio, gás de arraste, foi de 1,0 mL/min e o volume de injeção foi de 1 µL em modo *splitless*.

4.2.4. Avaliação Sensorial

As oito amostras de cachaça foram também submetidas a teste de aceitação com relação aos atributos: aparência global, impressão global, aroma e sabor, utilizando-se uma escala hedônica estruturada mista de nove pontos, ancorada nos extremos pelos termos desgostei muitíssimo e gostei muitíssimo, conforme apresentado na Figura 5.

Além disso, foi solicitado aos julgadores que descrevessem o que eles mais gostaram e menos gostaram em cada uma das amostras e também foi questionado a atitude de compra perante cada uma delas através de uma escala de 5 pontos com os extremos: certamente não compraria e certamente compraria.

Nome: _____ Data: _____ Amostra nº _____

Você está recebendo uma amostra de CACHAÇA. Por favor, avalie os atributos usando a escala abaixo:

9. Gostei muitíssimo	
8. Gostei muito	Aparência Global _____
7. Gostei moderadamente	
6. Gostei ligeiramente	Impressão Global _____
5. Nem gostei e nem desgostei	
4. Desgostei ligeiramente	Aroma _____
3. Desgostei moderadamente	
2. Desgostei muito	Sabor _____
1. Desgostei muitíssimo	

Descreva o que você mais gostou e que o menos gostou nesta amostra:

+ gostei _____

- gostei _____

Assinale abaixo, o grau de certeza com que você compraria ou não compraria esta amostra:

- () Eu certamente compraria esta amostra.
- () Eu provavelmente compraria esta amostra.
- () Tenho dúvidas se compraria ou não esta amostra.
- () Eu provavelmente não compraria esta amostra.
- () Eu certamente não compraria esta amostra.

Comentários: _____

FIGURA 5 – Ficha de avaliação sensorial.

Os julgadores foram recrutados com auxílio do questionário apresentado na Figura 6 e os testes conduzidos no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP.

Por favor, preencha o questionário com todas as informações solicitadas.

Nome: _____

Idade: _____ Sexo: () Feminino () Masculino

E-mail: _____ Telefone: () _____

Categoria: () Aluno de graduação () Aluno de pós-graduação
 () Professor () Funcionário
 () Outro _____

Nível de escolaridade: () Ensino fundamental incompleto () Superior incompleto
 () Ensino fundamental completo () Superior completo
 () Ensino médio incompleto () Pós-graduação incompleto
 () Ensino médio completo () Pós-graduação completo

Faz uso de algum medicamento? () Sim () Não

Em caso afirmativo, qual? _____

Indique o quanto você gosta ou desgosta das bebidas alcoólicas abaixo:

9. Gosto muitíssimo

8. Gosto muito

7. Gosto moderadamente Cachaça Pura _____

6. Gosto ligeiramente

5. Nem gosto e nem desgosto Drinks com Cachaça _____

4. Desgosto ligeiramente (caipirinhas, batidas, coquetéis, etc)

3. Desgosto moderadamente

2. Desgosto muito

1. Desgosto muitíssimo

Indique com que frequência você consome as bebidas alcoólicas abaixo:

7. Pelo menos 4 doses (120 mL) por semana

6. Pelo menos 3 doses (90 mL) por semana

5. Pelo menos 2 doses (60 mL) por semana Cachaça Pura _____

4. Pelo menos 1 dose (30 mL) por semana

3. Pelo menos 1 dose (30 mL) a cada duas semanas Drinks com Cachaça _____

2. Pelo menos 1 dose (30 mL) a cada quatro semanas (caipirinhas, batidas, coquetéis, etc)

1. Não consome

FIGURA 6 – Questionário de recrutamento dos jogadores.

Na realização dos testes sensoriais foram utilizados cálices de vidro transparente, codificados com algarismos de três dígitos e cobertos com vidro de relógio, que eram retirados no momento da análise.

As amostras foram apresentadas de forma monádica, à temperatura ambiente e avaliadas sensorialmente em cabinas individuais por uma equipe de 72 julgadores, no período das 10h às 18h. As cabinas possuíam luz branca fria, e, além das amostras, eram oferecidos água, em copos descartáveis, e biscoitos de água, para serem consumidos entre as avaliações. Foi servido 5 mL de cada amostra para cada julgador.

O experimento foi estruturado segundo o delineamento em blocos completos casualizados de acordo com Macfie e Bratchell (1989).

4.2.5. Análise Estatística dos Resultados

Os resultados das análises físico-químicas foram testados quanto à normalidade e homocedasticidade. Aqueles considerados normais e homocedásticos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey, e os que não apresentaram estas características foram submetidos ao método de Kruskal-Wallis e ao teste de Dunn.

Os dados referentes à análise sensorial foram, primeiramente, submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey. Posteriormente, para melhor representação dos resultados, foi elaborado o Mapa de Preferência Interno, para o qual os dados de aceitação foram organizados e submetidos à Análise de Componentes Principais (ACP) (REIS et al., 2006). Os resultados foram expressos em um gráfico de dispersão das amostras (tratamentos) em relação aos dois primeiros componentes

principais e em outro, representando os *loadings* (cargas) da ACP (correlações dos dados de cada consumidor com os dois primeiros componentes principais) (REIS et al., 2006).

A análise estatística foi realizada utilizando-se o pacote estatístico *Statistical Analysis Systems* (SAS), versão 8.2 (1999) e SigmaStat versão 2.03 (1997).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinações Físico-Químicas

Os resultados das determinações físico-químicas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas para as amostras de cachaça – médias e desvio-padrão de três repetições.

Amostra	Teor	Acidez Total ³	Acidez Fixa ⁴	Acidez Volátil ⁵	pH ⁶
	Alcoólico ¹				
	% (V/V) a 20°C	mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro			
A	39,5 ^a ± 0,5	22,35 ^a ± 2,09	2,56 ^{a,b} ± 0,84	19,80 ^{a,b}	4,82 ^c ± 0,02
B	40,0 ^a ± 0,0	24,64 ^a ± 2,74	3,10 ^{a,b} ± 0,32	21,53 ^{a,b}	4,55 ^d ± 0,02
C	40,0 ^a ± 0,0	27,37 ^a ± 0,00	3,83 ^a ± 0,55	23,54 ^{a,b}	4,54 ^d ± 0,03
D	40,0 ^a ± 0,0	27,83 ^a ± 2,85	3,83 ^a ± 0,55	24,00 ^a	4,52 ^d ± 0,03
E	39,5 ^a ± 0,5	9,58 ^b ± 1,37	2,01 ^b ± 0,32	7,57 ^{a,b}	5,41 ^a ± 0,05
F	39,0 ^a ± 0,0	10,04 ^b ± 4,18	2,56 ^{a,b} ± 0,84	7,48 ^{a,b}	4,85 ^{b,c} ± 0,02
G	39,0 ^a ± 0,0	11,41 ^b ± 2,09	2,92 ^{a,b} ± 0,32	8,49 ^{a,b}	4,90 ^b ± 0,04
H	39,5 ^a ± 0,5	7,30 ^b ± 2,09	3,47 ^{a,b} ± 0,84	3,83 ^b	4,89 ^{b,c} ± 0,02

^{1, 2, 5} Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna, diferem entre si significativamente no teste de Dunn ($p \leq 0,05$).

^{3, 4, 6} Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre

B – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox

C – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de cobre em seu capitel

D – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel

E – cachaça bidestilada em alambique de cobre

F – cachaça bidestilada em alambique de aço inox

G – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre em seu capitel

H – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata em seu capitel

5.1.1. Teores Alcoólicos

Durante o processo de destilação, os teores alcoólicos das amostras foram determinados a fim de que os cortes das frações “cabeça” e “cauda” fossem realizados de forma adequada. Os cortes foram feitos quando os teores alcoólicos dos destilados atingiram, respectivamente, 60 e 40% (V/V) a 20 °C para as amostras tradicionais e a 70 e 60% (V/V) a 20 °C para as amostras bidestiladas, conforme descrito no item 4.1.1. As oito amostras, que constituíram o material que foi analisado, foram obtidas a partir da fração “coração” (ou “corpo”), com teor alcoólico de 40% (V/V) a 20 °C para as tradicionais e 60% (V/V) a 20 °C para as bidestiladas, não sendo incluídas as frações “cabeça” e “cauda”. Antes de serem submetidas às determinações físico-químicas e sensoriais, as amostras bidestiladas foram diluídas a 40% de álcool a 20 °C, o mesmo teor final das amostras destiladas tradicionalmente.

As cachaças, após o processo de diluição, passaram por um período de “descanso” de duas semanas antes do início das análises e tiveram seus teores alcoólicos novamente aferidos após este período. Os teores alcoólicos estão apresentados na Tabela 4.

5.1.2. Acidez Total, Fixa e Volátil

Com relação aos teores de acidez volátil, todas as amostras apresentaram-se de acordo com o padrão de identidade e qualidade para cachaça, estabelecido pela Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 (BRASIL, 2005a), segundo a qual, o limite máximo de acidez volátil permitido é de 150 mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro.

Quando comparamos as amostras produzidas nos mesmos alambiques por processos de destilação diferentes (pares A-E, B-F, C-G e D-H), é possível observar que o processo de bidestilação proporciona uma redução dos teores de acidez volátil em mais de 60% em todos os pares. Entretanto, esta redução só é estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) para as amostras do par D-H (produzidas em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata), para as quais a redução foi de mais de 80%.

Para os valores de acidez total, como esperado, observaram-se diferenças significativas ($p \leq 0,05$), entre as amostras bidestiladas e tradicionais, sendo que as obtidas pelo processo de bidestilação apresentaram redução da acidez. Este comportamento já havia sido observado por Bizelli et al. (2000) em bebidas produzidas em alambiques de cobre, e também originadas de um mesmo vinho.

Já no caso da acidez fixa, foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) somente entre a cachaça bidestilada em alambique de cobre (amostra E) e as cachaças destiladas tradicionalmente em alambiques de aço inox contendo dispositivos de cobre e prata (amostras C e D, respectivamente). Estes resultados não tiveram caráter relevante, uma vez que, dentro dos principais grupos comparativos, essas diferenças não foram significativas, como por exemplo, quando comparamos todas as amostras originadas a partir do mesmo processo de destilação, onde a variação na acidez fixa poderia ter sido causada pelos diferentes metais presentes nos equipamentos de destilação, ou ainda quando comparamos amostras produzidas na presença do mesmo metal, sob as quais o processo de destilação utilizado poderia influir.

De acordo com Bizelli et al. (2000), quando se destila o “flegma”, líquido resultante da 1ª destilação que apresenta teor alcoólico médio entre 25 e 30% (V/V) a 20

°C, ao final da fração “coração” o teor alcoólico do líquido gerador ainda é significativo, de forma que, os componentes que conferem maior acidez ao destilado, permanecem em maior proporção na fração “cauda”, conferindo, portanto, à aguardente bidestilada teores de acidez mais baixos, fato distinto do que ocorre com a aguardente submetida a uma única destilação e, portanto, originada de um líquido com teor alcoólico mais baixo (10% V/V).

No caso específico das amostras bidestiladas produzidas no alambique de aço inox contendo dispositivos de cobre ou de prata (cachaças G e H, respectivamente), observa-se uma interação distinta da prata com o líquido gerador de maior teor alcoólico, proporcionando níveis de acidez volátil inferiores àqueles observados nas amostras produzidas no alambique de aço inox com dispositivo de cobre. Este comportamento é inverso ao observado no caso das amostras destiladas tradicionalmente C e D (produzidas em alambique de aço inox com dispositivo de cobre e destilada em alambique de aço inox com dispositivo de prata, respectivamente).

A acidez de uma cachaça constitui fator de qualidade importante uma vez que, durante a destilação e o envelhecimento, os ácidos reagem com os álcoois presentes, aumentando e diversificando a formação dos ésteres, que são os principais constituintes responsáveis pelo seu aroma. O excesso de acidez, principalmente a volátil, pode promover também um sabor indesejado e ligeiramente “agressivo” nas aguardentes de cana, depreciando a qualidade da bebida (CHERUBIN, 1998 citado por JERONIMO, 2004).

5.1.3. pH

Assim como no caso da acidez, foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias dos valores de pH apresentados na Tabela 4. Dentre as amostras tradicionais (A, B, C e D), a única na qual foi observada diferença significativa ($p \leq 0,05$) foi a amostra A (destilada em alambique de cobre) que apresentou pH maior que o das demais. Este resultado concorda com aqueles referentes às determinações de acidez total para estas amostras, embora não tenham sido observadas diferenças estatísticas entre as amostras, em relação a esses parâmetros avaliados.

Dentre as cachaças bidestiladas (E, F, G e H), a amostra E, produzida em alambique de cobre, diferenciou-se de todas as outras, apresentando, não só, o maior pH, como também o valor mais baixo de acidez fixa. Já a cachaça bidestilada em alambique de aço inox com dispositivo de prata (H), com o menor valor de pH, não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) em relação às cachaças F e G (destiladas em alambique de aço inox, com e sem o dispositivo de cobre, respectivamente), e também reflete a maior acidez fixa apresentada pela amostra H, mesmo não tendo sido possível observar diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras em relação a esse parâmetro

Entre todas as cachaças tradicionais e bidestiladas no mesmo equipamento, observou-se diferença de pH semelhante às observadas no caso da acidez total, ou seja, a bidestilação proporcionou significativo aumento dos valores de pH e diminuição da acidez, resultado que concorda com o obtido por Bizelli et al. (2000).

5.2. Compostos Importantes para a Qualidade da Cachaça

Alguns compostos de reconhecida importância para a qualidade da cachaça também foram determinados e os resultados estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

5.2.1. Compostos Voláteis Majoritários

Os resultados das concentrações dos compostos voláteis majoritários presentes nas amostras estão apresentados na Tabela 5. A determinação desses compostos, com base nos resultados anteriores, foi feita somente nas cachaças produzidas nos alambiques de cobre e de aço inox contendo o dispositivo de prata, a fim de comparar os perfis dos álcoois oriundos do equipamento de aço inox com aqueles oriundos do equipamento de cobre, tradicionalmente utilizado na produção de cachaça, além de verificar se a cachaça produzida na presença do dispositivo de prata apresenta mudanças no perfil desses compostos e encontra-se dentro dos parâmetros exigidos pela legislação brasileira.

O acetaldeído, responsável por mais de 90% do conteúdo de aldeídos em uísque, conhaque e rum (NYKANEN, 1986 citado por JERONIMO, 2004), apresentou valores dentro do limite estabelecido pela legislação para aldeídos totais (30,0 mg/100 mL de álcool anidro). Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$) entre os teores de acetaldeído determinados nas amostras avaliadas, embora a quantidade deste composto encontrada nas amostras produzidas na presença de prata seja cerca de metade do valor apresentado pelas amostras produzidas na presença de cobre.

Tabela 5 – Quantidade de alguns compostos voláteis majoritários presentes nas amostras de cachaça em mg/100 mL de álcool anidro – médias* e desvio-padrão de três repetições.

Composto	Amostras			
	A	D	E	H
Acetaldeído	18,99 ^a ± 0,19	10,90 ^a ± 1,15	21,28 ^a ± 0,89	10,96 ^a ± 0,63
Metanol	1,48 ^{a,b} ± 0,01	< LD	0,53 ^b ± 0,02	2,19 ^a ± 0,26
2-Butanol	< LD	< LD	< LD	< LD
1-Butanol	< LD	< LD	< LD	< LD
Propanol	5,43 ^a ± 0,10	6,06 ^a ± 0,53	5,96 ^a ± 0,05	5,54 ^a ± 0,04
Isobutanol	17,60 ^a ± 0,77	32,54 ^a ± 2,93	21,48 ^a ± 0,03	21,31 ^a ± 0,08
Isoamílico	80,19 ^{a,b} ± 3,76	59,90 ^b ± 1,49	68,28 ^{a,b} ± 1,13	118,75 ^a ± 2,92

*Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente no teste de Dunn ($p \leq 0,05$). (A – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre; D – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel; E – cachaça bidestilada em alambique de cobre; H – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata em seu capitel)

Em relação ao acetaldeído, cabe ainda destacar que, valores mais baixos, representando aproximadamente 1/3 do valor limite para este composto, foram encontrados nas amostras produzidas na presença de prata, tanto na destilação tradicional quanto na bidestilação (amostras D e H, respectivamente), destacando a ação deste metal na redução deste composto sensorialmente indesejável nas aguardentes, provavelmente devido ao seu forte poder oxidante.

O metanol, o 2-butanol e o 1-butanol, são álcoois considerados contaminantes pela legislação e tem seus limites estabelecidos em 20,0; 10,0 e 3,0 mg/100 mL de álcool anidro, respectivamente. Em todas as amostras analisadas, o teor de metanol apresentou-se dentro dos limites permitidos, cabendo destacar que, no caso da amostra tradicionalmente produzida em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata

(amostra D), não foi detectada a presença desse composto. Embora baixo, o maior teor de metanol foi encontrado na amostra bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata (H), que diferiu significativamente ($p \leq 0,05$) dos teores encontrados na amostra bidestilada em alambique de cobre (E), comportamento contrário ao observado no caso das amostras destiladas tradicionalmente nos mesmos alambiques (A e D). A presença de 2-butanol e de 1-butanol, não foi detectada em nenhuma das amostras.

Na Figura 7 estão apresentados os teores de cada um dos álcoois superiores presentes (propanol, isobutanol e isoamílico), assim como o teor total dessa mistura.

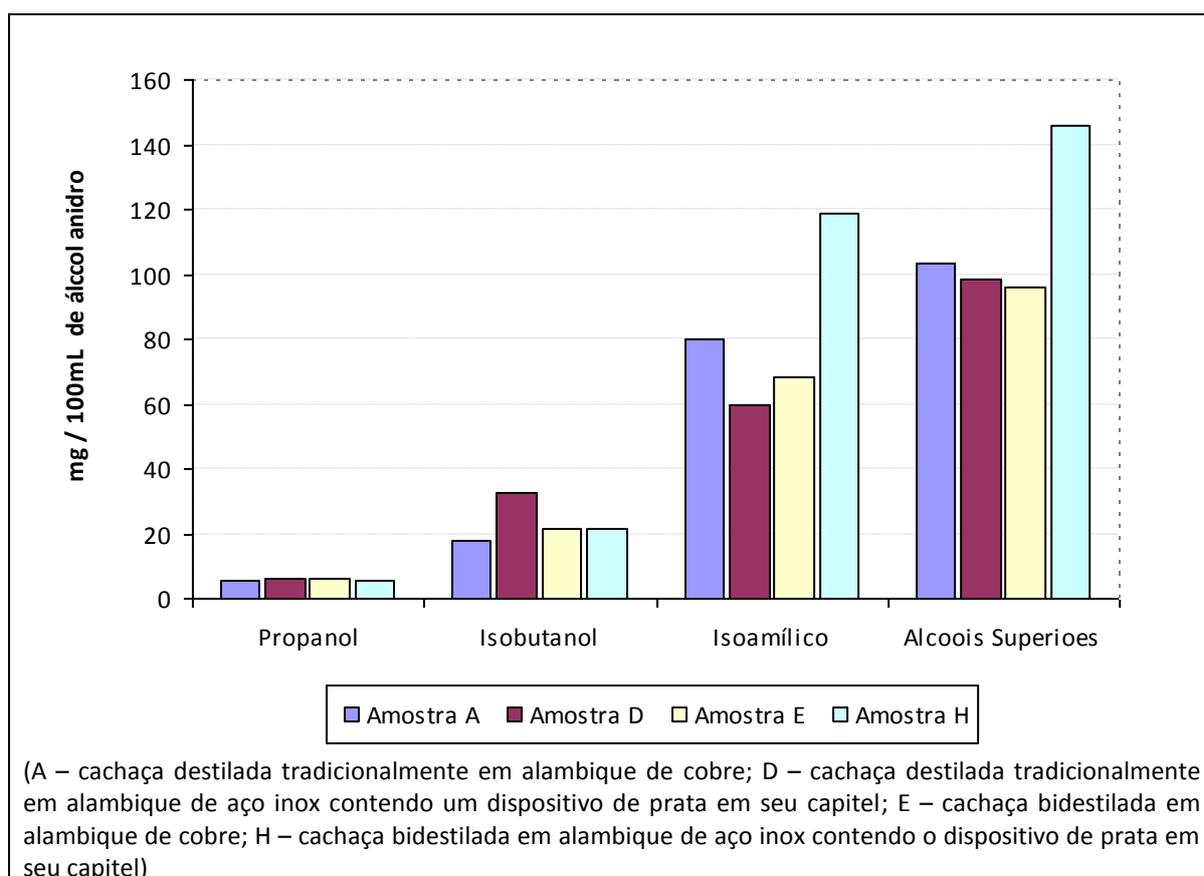


FIGURA 7 – Teores de álcoois superiores presentes em algumas amostras de cachaça.

Para todas as amostras, os teores de álcoois superiores apresentaram-se bem abaixo do limite estabelecido pela legislação, que é de 360 mg/100 mL de álcool anidro. Pode-se constatar que, dentre estes álcoois, o isoamílico e o propanol foram aqueles que apresentaram-se nas maiores e menores concentrações em todas as amostras, respectivamente.

Este comportamento é comumente observado na aguardente de cana-de-açúcar, conforme mostrado nos estudos de Araújo et al. (2000) e Miranda et al. (2007), nos quais as proporções foram as mesmas, embora os teores encontrados, na maioria dos casos, apresentavam-se acima do limite máximo estabelecido pela legislação atual. No estudo de Araújo et al. (2000) foram analisadas 6 amostras comerciais e 1 clandestina de aguardentes de cana-de-açúcar de diferentes cidades do estado de Minas Gerais e São Paulo e foram encontrados teores de propanol, isobutanol e isoamílico variando entre 25,0 e 132,0; 0 e 50,0 e 48,0 e 137,0 mg/100 mL de álcool anidro, respectivamente. Miranda et al. (2007) analisaram 94 amostras comerciais de todo o país, observaram que os teores dos álcoois propanol, isobutanol e isoamílico variaram desde valores mínimos de 18,76; 16,4 e 49,71 até máximos de 290,31; 95,05 e 323,39 mg/100 mL de álcool anidro, respectivamente.

No presente estudo, não foi observada diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) entre os teores de propanol das amostras avaliadas, porém, pode-se observar que, o processo de bidestilação proporciona aumento desse teor no caso da amostra produzida em alambique de cobre e uma redução no caso da amostra bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata. Em todas as amostras, porém, os valores determinados encontravam-se dentro do limite de 120,0 mg de propanol/100 mL

de álcool anidro, recomendados por Almeida e Barreto (1971) citado por Jeronimo (2004), para que se tenha uma qualidade sensorial satisfatória.

No caso do isobutanol, os valores observados também não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$), sendo o comportamento das amostras frente à bidestilação, o mesmo observado em relação aos teores de propanol.

Quando observa-se o álcool isoamílico é possível constatar que o comportamento apresentado pelas amostras tradicionais (A e D) também foi inverso daquele observado nas amostras bidestiladas (E e H). Cabe, porém, destacar que os maiores teores deste álcool foram observados nas amostras produzidas tradicionalmente em alambique de cobre em relação às produzidas em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata. Entretanto, os processos de bidestilação proporcionaram redução do álcool isoamílico para a amostra produzida em alambique de cobre e aumento significativo ($p \leq 0,05$) naquela produzida em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata. Este comportamento possivelmente deve-se a uma variação no corte realizado no momento de produção das amostras, uma vez que o mesmo também foi observado em relação ao teor de metanol.

Em relação às amostras tradicionais e bidestiladas em alambique de cobre, Bizelli et al. (2000), encontrou valores maiores do que os observados no presente trabalho, para todos os álcoois avaliados. As amostras pareadas produzidas pelo processo tradicional e por bidestilação em alambique de cobre, apresentaram valores médios de 27,82 e 25,20 mg/100 mL de álcool anidro para o propanol, 81,17 e 69,34 mg/100 mL de álcool anidro para o isobutanol e 287,91 e 254,28 mg/100 mL de álcool anidro para o isoamílico, respectivamente.

5.2.2. Cobre

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises de Cobre e Carbamato de Etila para as amostras avaliadas.

Tabela 6 – Teores de cobre e de carbamato de etila – médias e desvio-padrão de três repetições.

Amostra	Teor de Cobre ¹	Teor de Carbamato de Etila ²
	mg/L	µg/L
A	7,65 ^a ± 0,04	34,9 ^a ± 6,0
B	-	49,6 ^a ± 5,5
C	0,07 ^c ± 0,04	32,5 ^a ± 10,0
D	-	< L.Q. [#]
E	3,20 ^b ± 0,04	< L.Q. [#]
F	-	< L.Q. [#]
G	0,02 ^c ± 0,01	< L.Q. [#]
H	-	< L.D. ⁺

[#] L.Q. = Limite de Quantificação = 30,0 µg/L.

⁺ L.D. = Limite de Detecção = 10,0 µg/L.

¹Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente no teste de Tukey (p≤0,05).

²Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente no teste de Dunn (p≤0,05).

(A – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre; B – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox; C – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de cobre em seu capitel; D – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel; E – cachaça bidestilada em alambique de cobre; F – cachaça bidestilada em alambique de aço inox; G – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre em seu capitel; H – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata em seu capitel)

Nas amostras de cachaça produzidas na ausência de cobre (amostras B e F, pelos processos de destilação tradicional e bidestilação em alambiques de aço inox e amostras D e H, também produzidas respectivamente, pelo processo de destilação tradicional e bidestilação em alambiques de aço inox contendo o dispositivo de prata no interior do

capitel) não foram determinados teores de cobre. No caso das demais amostras, os teores de cobre encontrados apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação que é de 5,0 mg/L, exceto no caso da cachaça tradicionalmente produzida em alambique de cobre (amostra A) que apresentou valores acima do permitido (7,65 mg/L), teor esse que foi significativamente reduzido ($p \leq 0,05$) devido ao processo de bidestilação (3,2 mg/L), comportamento semelhante ao já observado por Bizelli et al. (2000) e Rota (2008).

Quando foi utilizado o dispositivo de cobre no interior do capitel do alambique de aço inox, os teores de cobre encontrados foram muito baixos, mas ainda assim pode-se observar que a bidestilação proporcionou redução desses teores.

5.2.3. Carbamato de Etila

As concentrações do carbamato de etila presente nas oito amostras de cachaça apresentaram-se todas abaixo do limite máximo de 150 $\mu\text{g/L}$, estabelecido pela legislação brasileira, a qual entrará em vigor a partir de 29 de junho de 2010.

Dentre as amostras tradicionalmente obtidas, cabe destacar que o teor de carbamato de etila encontrado na cachaça produzida em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata (amostra D), ficou abaixo do limite de quantificação, mostrando claramente que a prata certamente contribui para a redução deste composto, possivelmente evitando que precursores do carbamato de etila fossem transferidos para o destilado. Para as demais amostras, os teores apresentados não diferiram significativamente entre si ($p > 0,05$).

Este mesmo efeito de redução dos teores de carbamato de etila também foi observado em todas as amostras obtidas pelo processo de bidestilação, sendo que nas amostras bidestiladas em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata não foi sequer detectada a presença de carbamato de etila.

Os maiores teores de carbamato de etila foram encontrados nas amostras que tiveram os menores teores de cobre, comportamento que também foi observado em estudos realizados por Barcelos et al. (2007). Em outros estudos também não foram observadas correlações significativas (em nível de 5%) entre os teores de carbamato de etila e outros parâmetros de qualidade como os teores de cobre (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2009), grau alcoólico e pH (LABANCA et al., 2008).

Considerando a hipótese de que o cobre reage com os precursores do carbamato de etila, a presença deste metal durante a destilação pode aumentar a formação deste composto que não é volátil e, portanto, menor quantidade de precursores vai estar presentes no destilado. Quando a destilação se dá na ausência de cobre, uma quantidade maior de precursores vai estar presente no destilado, possibilitando assim a formação uma maior quantidade deste carcinogênico. Desta maneira, os resultados obtidos sugerem que o carbamato de etila seja formado por outras vias além daquela envolvendo íons cobre, assim como já foi relatado por outros autores.

5.3. Perfil de Voláteis Minoritários

Foi feita a determinação dos perfis de compostos voláteis de cada uma das amostras, visando destacar possíveis diferenças e semelhanças, que certamente deverão

ser estudados com maior detalhamento, em trabalhos futuros. Estes estudos devem ser feitos no sentido de caracterizar melhor cada uma das amostras, possibilitando assim uma avaliação mais precisa da influência dos metais e dos processos de destilação, na composição e na qualidade da cachaça.

O cromatograma da cachaça tradicional destilada em alambique de cobre (amostra A), está apresentado na Figura 8 e o cromatograma da cachaça bidestilada, também obtida no mesmo alambique (amostra E), na Figura 9.

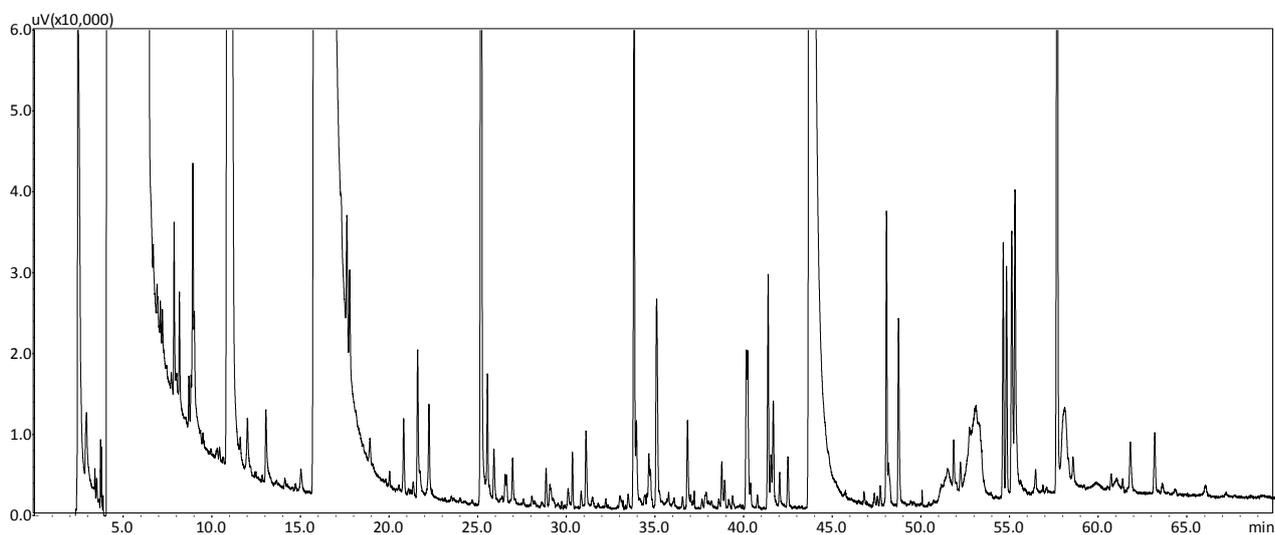


FIGURA 8 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre (amostra A).

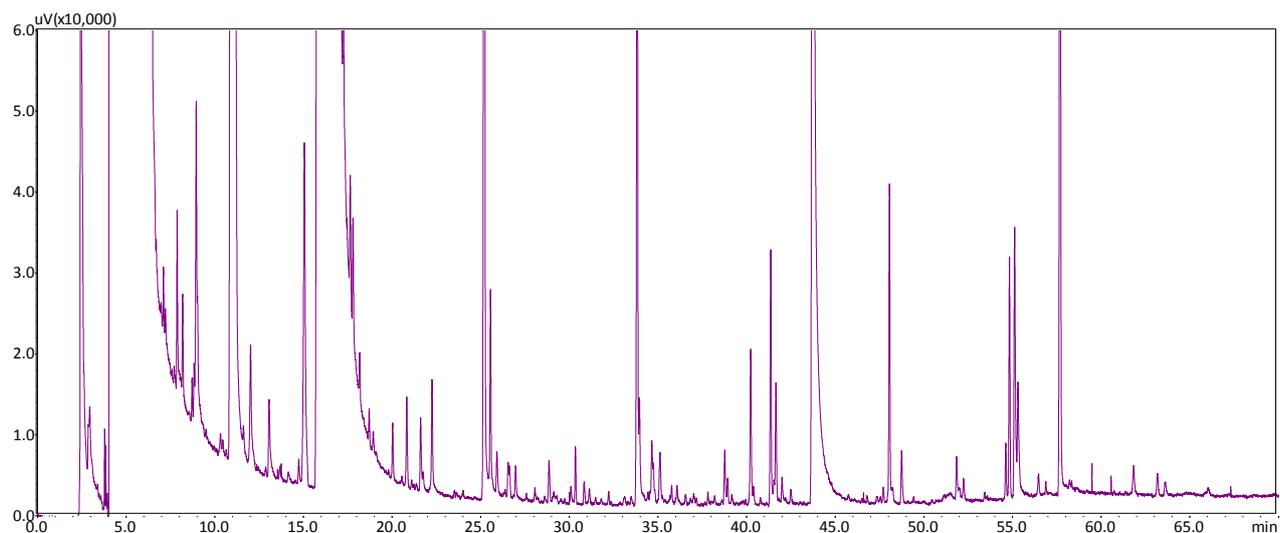


FIGURA 9 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de cobre (amostra E).

Para as cachaças tradicional e bidestilada em alambique de aço inox (amostras B e F), os cromatogramas estão apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

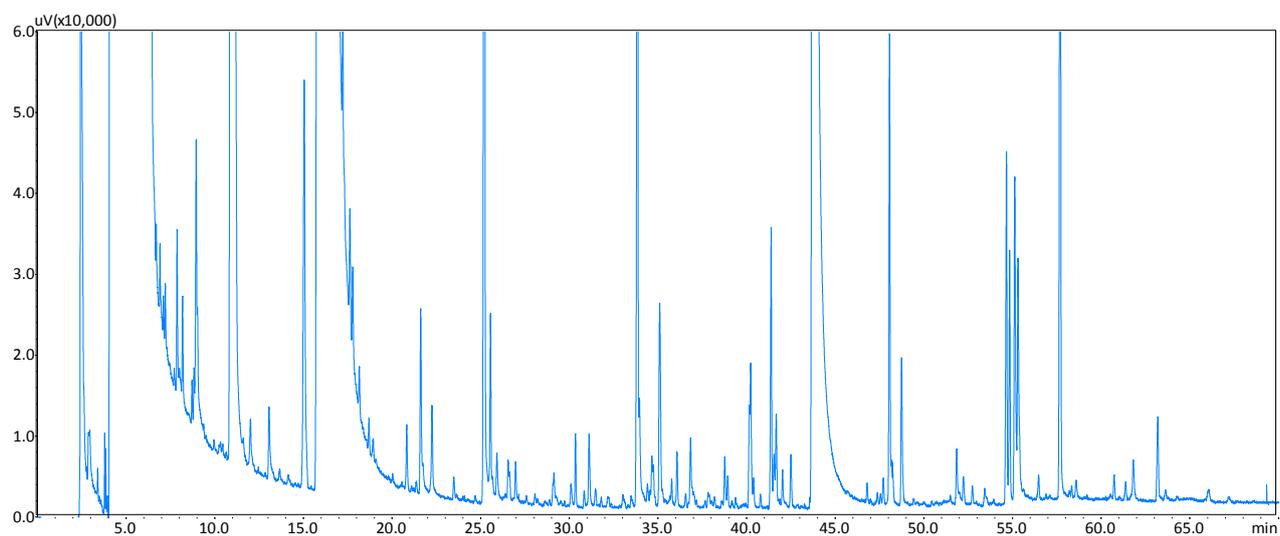


FIGURA 10 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox (amostra B).

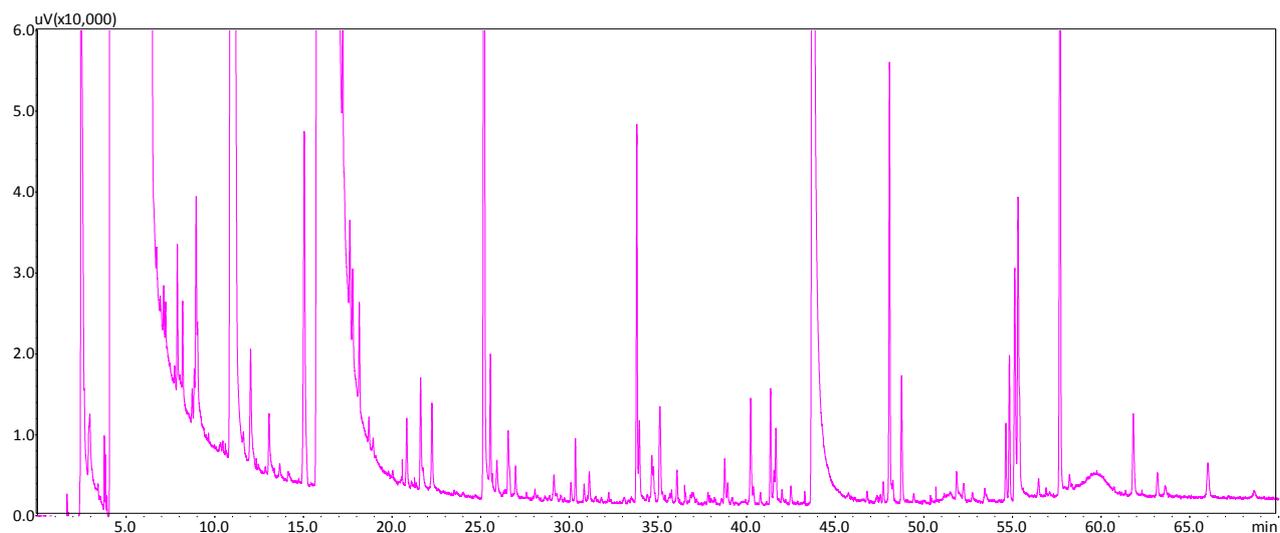


FIGURA 11 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox (amostra F).

O cromatograma da cachaça tradicional destilada em alambique de aço inox com dispositivo de cobre (amostra C), está apresentado na Figura 12 e o cromatograma da cachaça bidestilada, também no alambique de aço inox com dispositivo de cobre (amostra G) encontra-se na Figura 13.

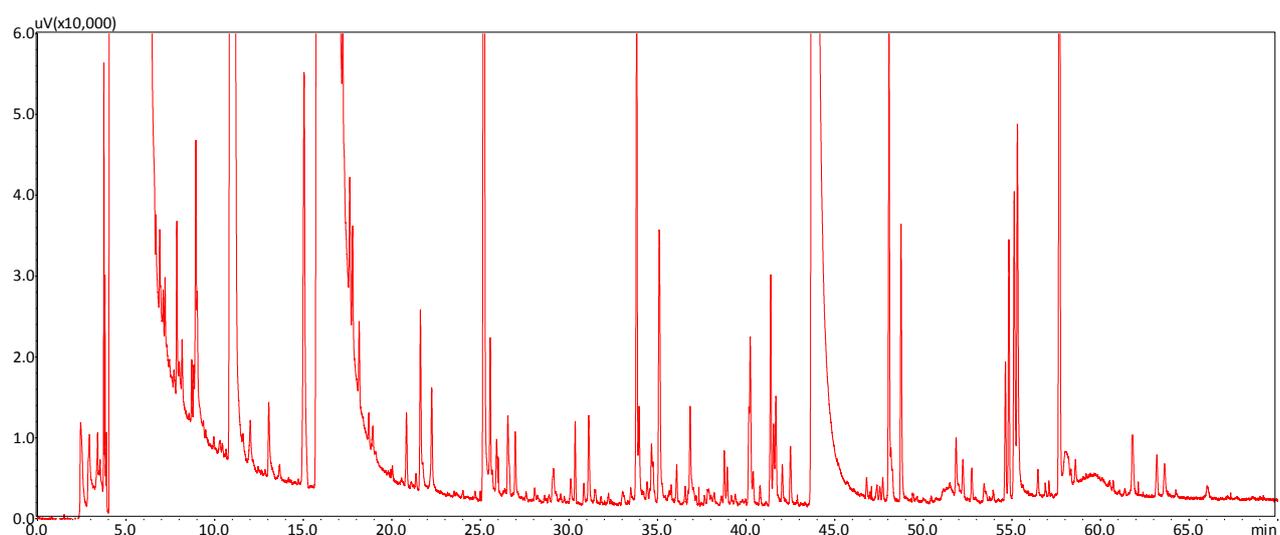


FIGURA 12 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique aço inox com dispositivo de cobre (amostra C).

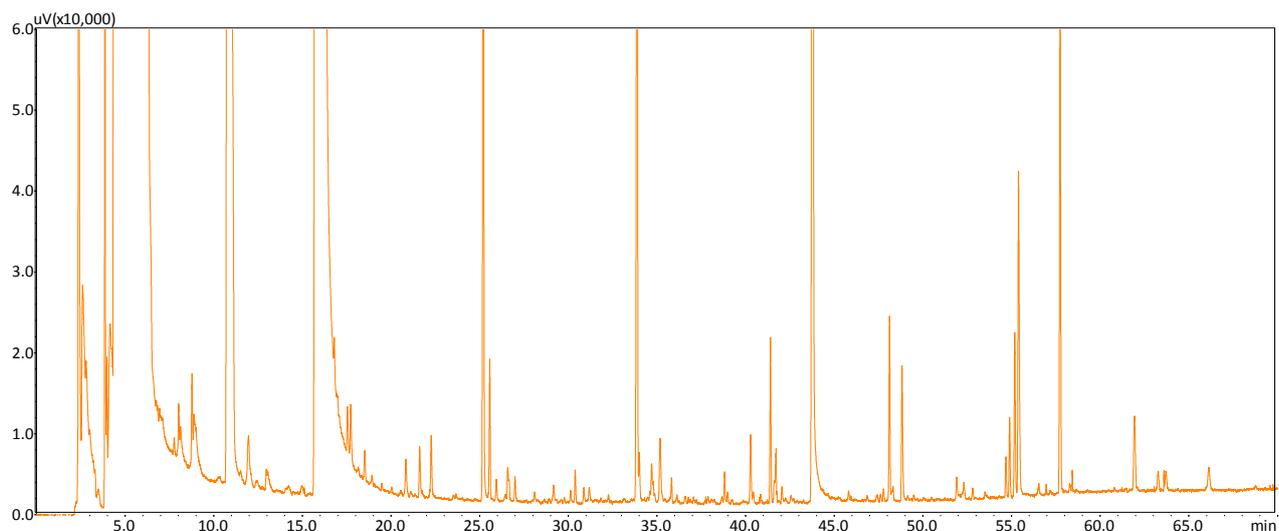


FIGURA 13 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox com dispositivo de cobre (amostra G).

No caso das cachaças tradicional e bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata (amostras D e H), os cromatogramas estão apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

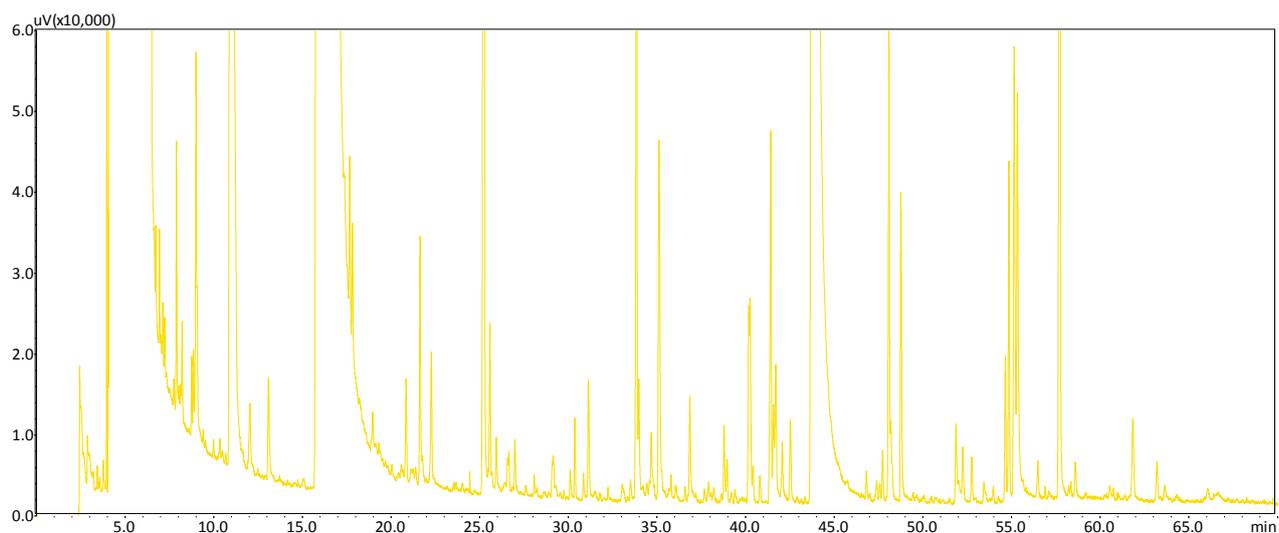


FIGURA 14 – Cromatograma da cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox com dispositivo de prata (amostra D).

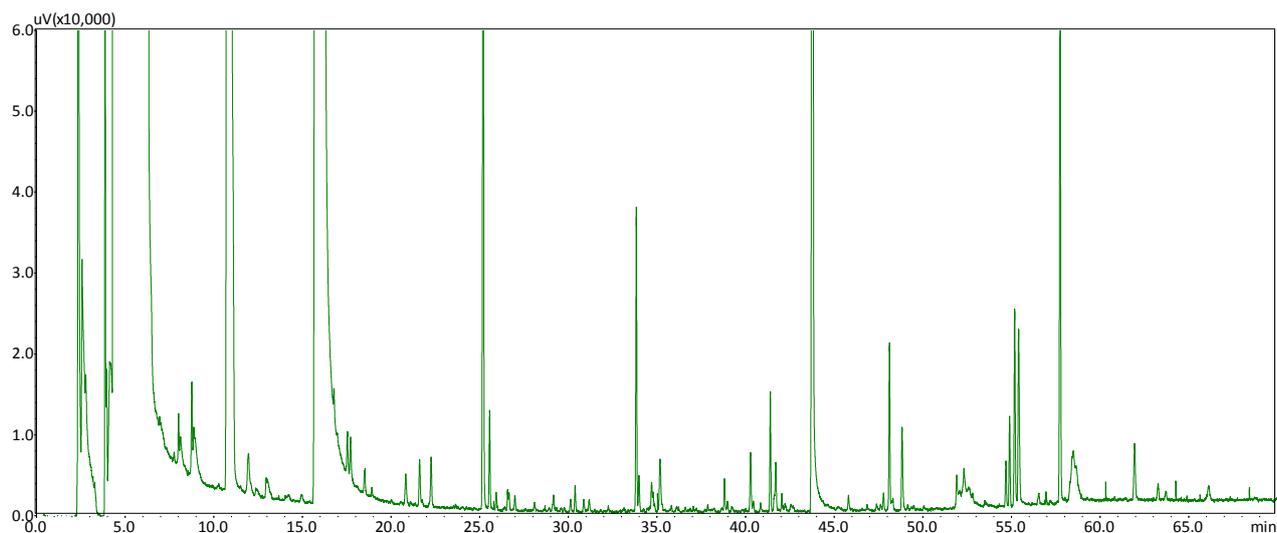


FIGURA 15 – Cromatograma da cachaça bidestilada em alambique de aço inox com dispositivo de prata (amostra H).

Em todos os casos foi possível observar uma redução no número de picos, ocasionada pelo processo de bidestilação, mostrando que este processo pode alterar a composição de voláteis da bebida. Entretanto, estudos mais detalhados deverão ser realizados, visando determinar qual a importância das referidas alterações na qualidade sensorial da cachaça.

5.3. Análise Sensorial

Com base no questionário de recrutamento, possíveis julgadores foram questionados em relação ao quanto gostam ou desgostam de cachaça pura e também em relação ao quanto consumiam deste produto. Dentre os 130 voluntários que responderam ao questionário somente foram selecionados para a realização da análise sensorial aqueles que revelaram gostar de cachaça pura (“gosto ligeiramente” ou mais) e

que também consumiam com certa frequência esta bebida (pelo menos 1 dose - 30 mL - à cada quatro semanas), totalizando 72 julgadores. A distribuição destes julgadores conforme a afeição por este tipo de bebida e seu consumo, estão apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

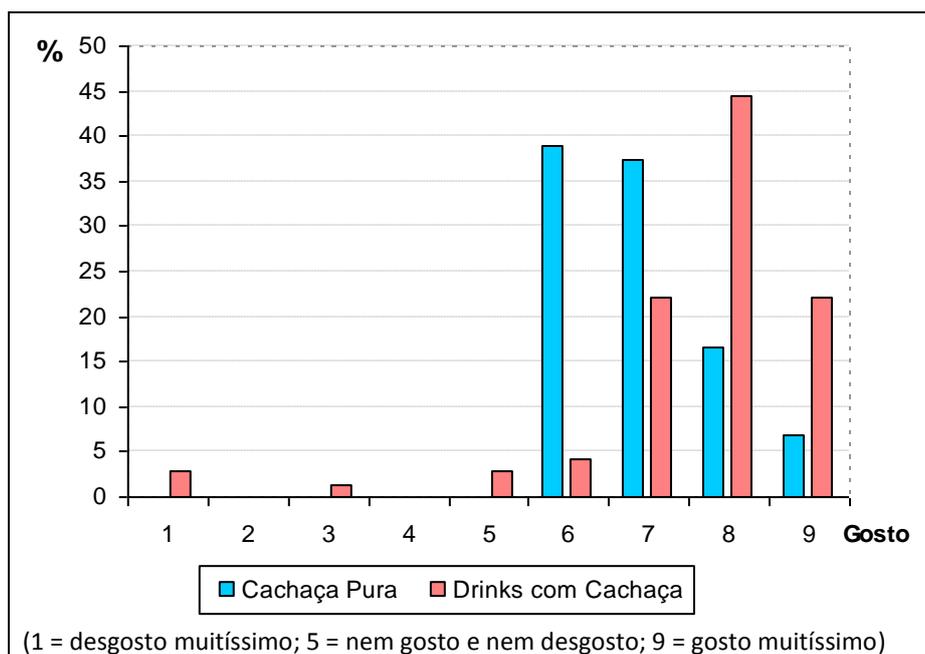


FIGURA 16 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao quanto gostam ou desgostam de cachaça e *drinks* com cachaça.

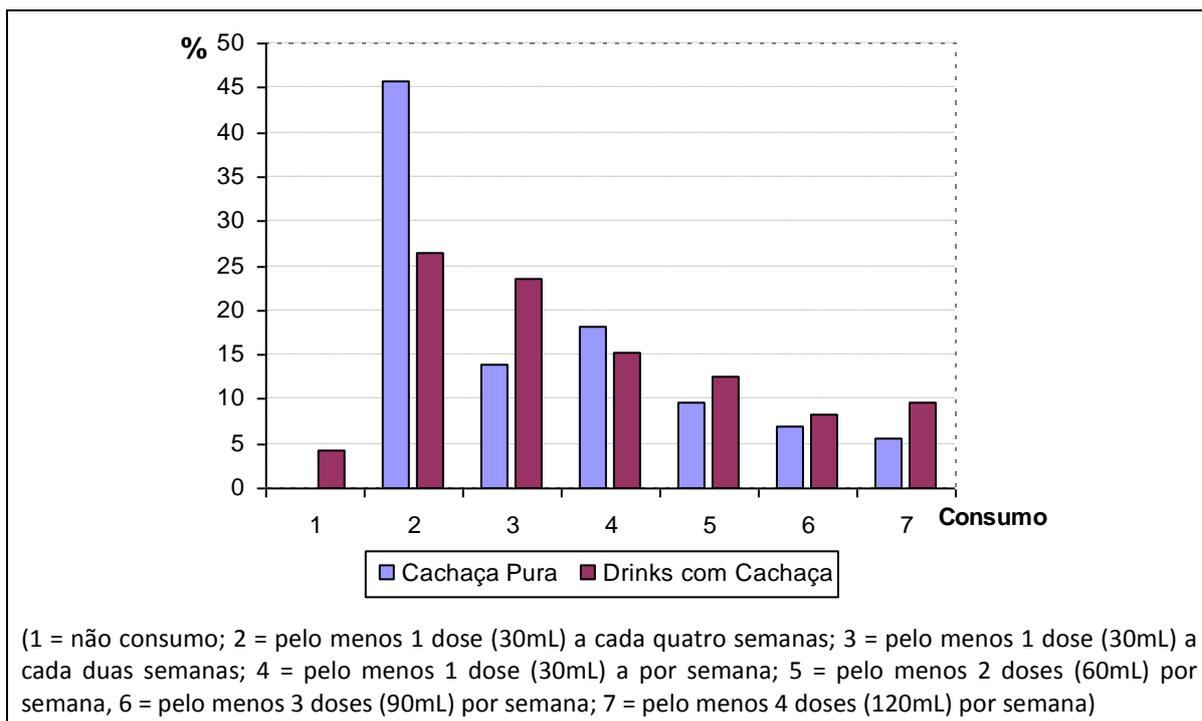


FIGURA 17 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao consumo de cachaça e *drinks* com cachaça.

Os 72 julgadores, não treinados, tinham idades entre 18 e 50 anos, sendo 41,7% do sexo feminino e 58,3% do sexo masculino. A grande maioria dos julgadores eram alunos (40,3% de graduação e 37,5% de pós-graduação) (Figura 18), com idades entre 18 e 25 anos (63,9%) (Figura 19) com nível superior incompleto (43,1%) ou cursando pós-graduação (37,5%) (Figura 20).

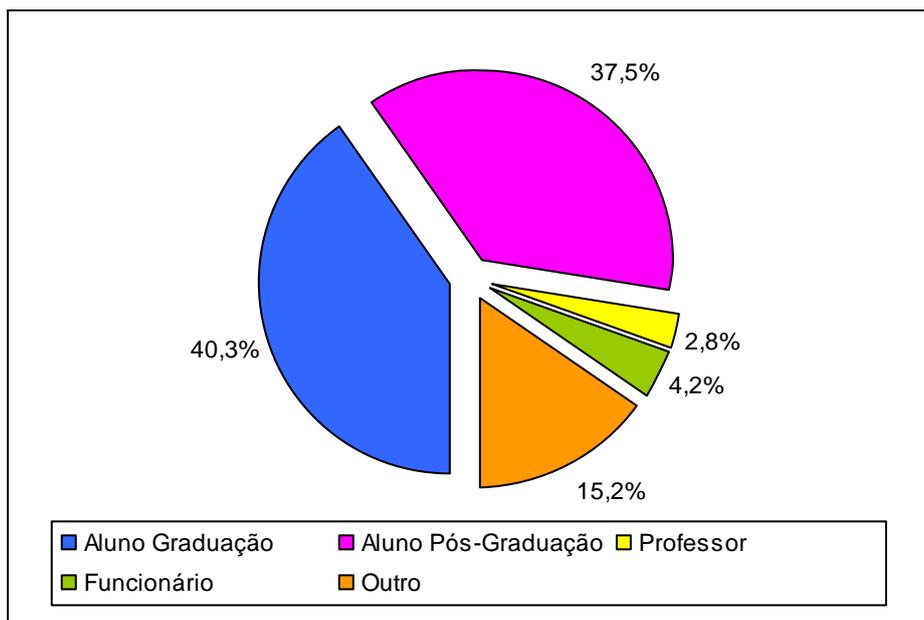


FIGURA 18 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação à categoria.

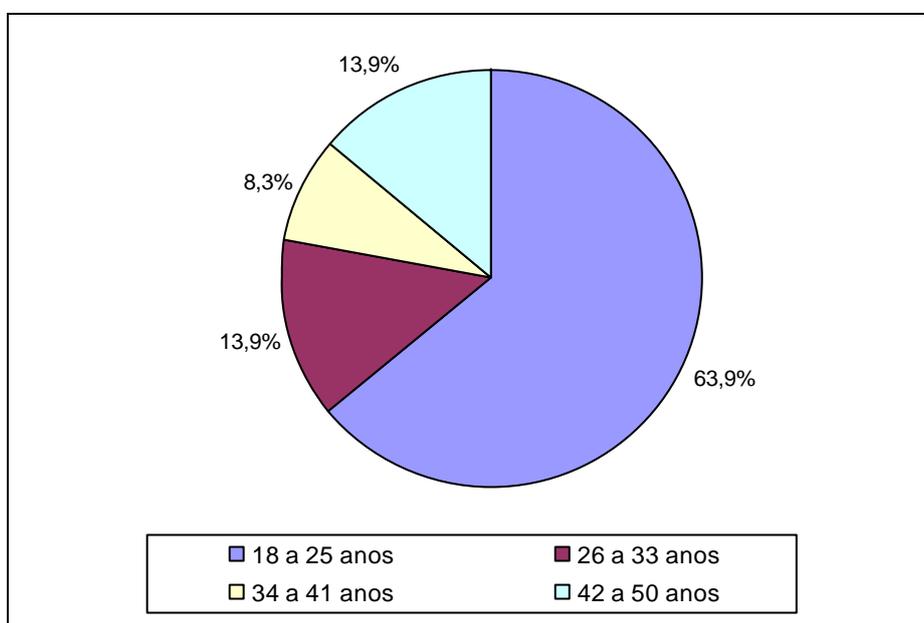


FIGURA 19 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação à faixa etária.

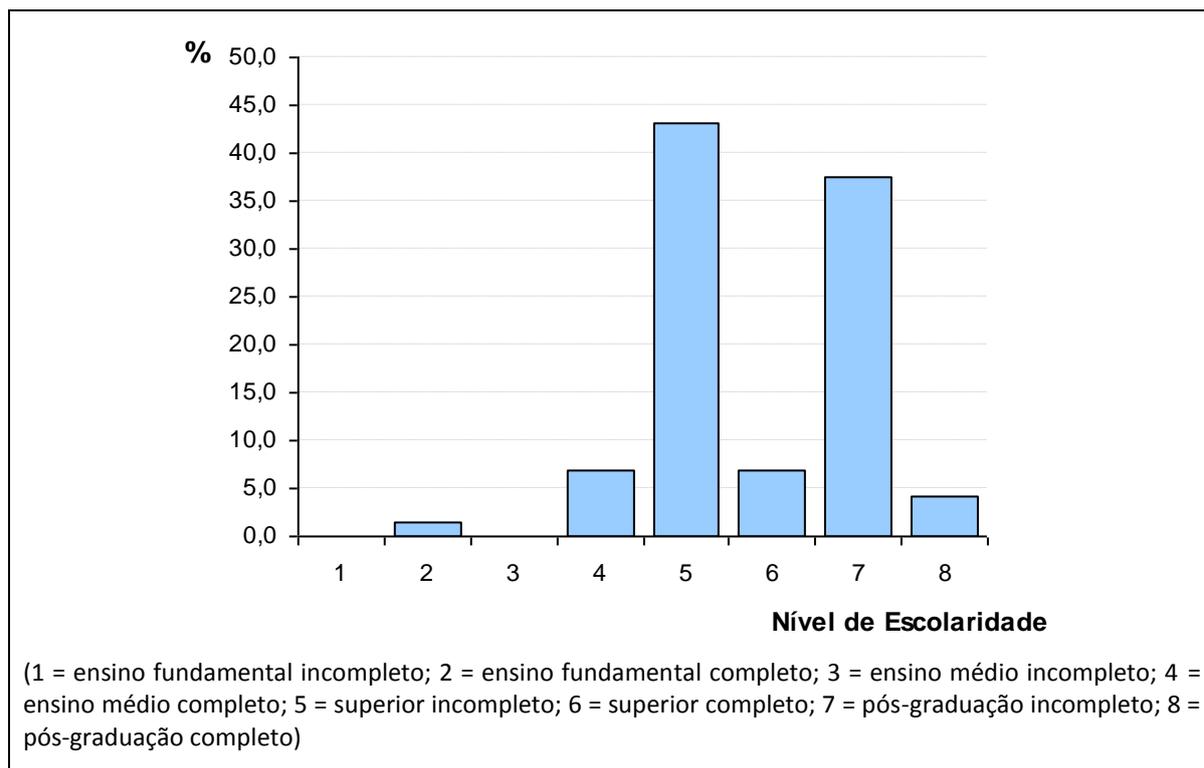


FIGURA 20 – Representação gráfica da caracterização dos julgadores selecionados em relação ao nível de escolaridade.

As oito amostras de cachaça foram submetidas aos 72 julgadores recrutados que avaliaram cada amostra individualmente, com relação a aparência global, impressão global, aroma e sabor.

As médias de aceitação dos atributos avaliados não revelaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras (Tabela 7). Todas as amostras de cachaça apresentaram médias de aceitação acima de 6,0 (gostei ligeiramente) para a maioria dos atributos, com exceção do atributo sabor da cachaça destilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre (C) cuja média foi de 5,65 (entrei os termos nem gostei/nem desgostei e gostei ligeiramente).

Os valores obtidos refletem uma boa aceitação das amostras, com médias de aceitação situadas na parte positiva da escala, entre os termos: gostei ligeiramente (nota 6) e gostei muito (nota 8).

Tabela 7 – Média* de aceitação dos atributos na avaliação das cachaças destiladas em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.

Amostra	Aparência Global	Impressão Global	Aroma	Sabor
A	7,28 ^a	6,76 ^a	6,51 ^a	6,31 ^a
B	7,03 ^a	6,54 ^a	6,82 ^a	6,08 ^a
C	7,32 ^a	6,53 ^a	6,58 ^a	5,65 ^a
D	7,06 ^a	6,58 ^a	6,81 ^a	6,10 ^a
E	7,08 ^a	6,69 ^a	6,63 ^a	6,32 ^a
F	7,19 ^a	6,76 ^a	6,82 ^a	6,29 ^a
G	7,19 ^a	6,67 ^a	6,58 ^a	6,18 ^a
H	7,29 ^a	6,82 ^a	6,71 ^a	6,17 ^a

*Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

(1=desgostei muitíssimo, 5= nem gostei nem desgostei, 9=gostei muitíssimo). n=72

(A – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de cobre; B – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox; C – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de cobre em seu capitel; D – cachaça destilada tradicionalmente em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel; E – cachaça bidestilada em alambique de cobre; F – cachaça bidestilada em alambique de aço inox; G – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre em seu capitel; H – cachaça bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de prata em seu capitel)

Em relação às informações do que “mais gostaram” e “menos gostaram”, os termos “aroma suave”, “aroma doce” e “aroma agradável” foram citados com grande frequência no item “mais gostou” para todas as amostras. Já para o item “menos gostou”,

os termos citados com maior frequência foram “sabor alcoólico forte”, “sabor amargo”, “queima a garganta”, “ardência”, “sabor residual”, “sabor fermentado” e “muito forte”.

Muitas vezes a análise da média de aceitação por métodos de variância univariada e teste de médias não reflete a aceitação real das amostras, uma vez que categorias de consumidores com preferências opostas, pode fazer com que o resultado de um grupo cancele o do outro, razão pela qual a variabilidade individual dos dados deve também ser considerada, e a estrutura dos dados analisada (CARDELO; FARIA, 2000). Nesse sentido, foi utilizado o método estatístico denominado Mapa de Preferência Interno, que tornou possível confirmar os resultados obtidos no teste de aceitação, uma vez que a soma do percentual de explicação proporcionado, pelos dois primeiros componentes principais, para cada um dos quatro atributos avaliados (aparência global, impressão global, aroma e sabor) totalizaram 48% ou menos, o que não é suficiente para explicar diferenças entre as amostras.

Este resultado pode ser visualizado através das Figuras 21, 22, 23 e 24, as quais representam, respectivamente, a dispersão das amostras pelos julgadores, para os atributos foram avaliados aparência global, impressão global, aroma e sabor.

Para todos os atributos pode-se observar que há uma aglomeração dos pontos que representam os julgadores, não sendo possível distinguir grupos distintos que demonstrem uma maior afeição por uma amostra específica. Cabe ainda ressaltar que estes pontos representativos dos julgadores encontram-se, em sua grande maioria, na região central dos quatro quadrantes e somente alguns julgadores deslocam-se para os quadrantes onde se encontram algumas amostras isoladas. Este comportamento não é suficiente para representar diferenças de aceitação de uma amostra em relação à outra.

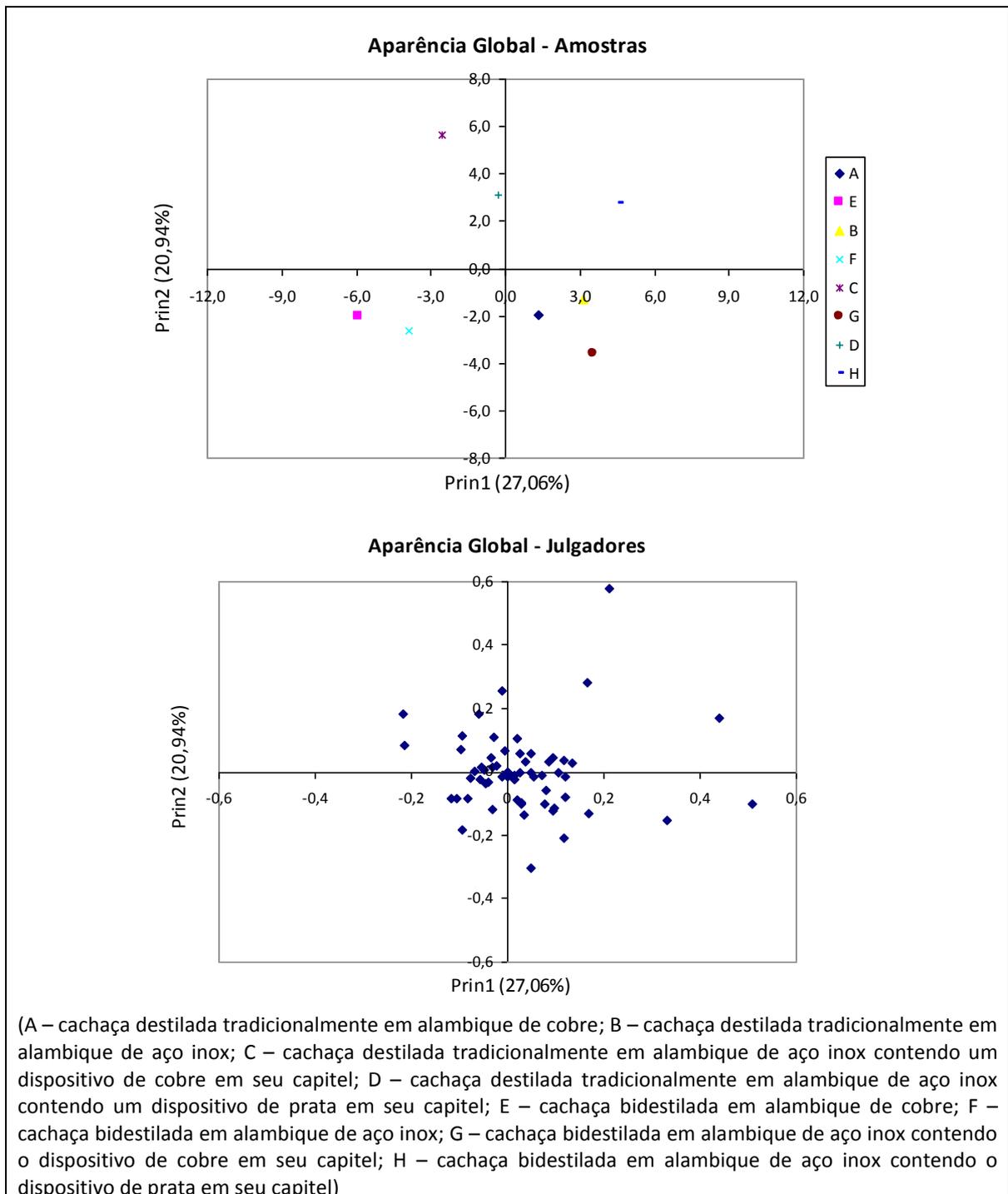


FIGURA 21 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo aparência global.

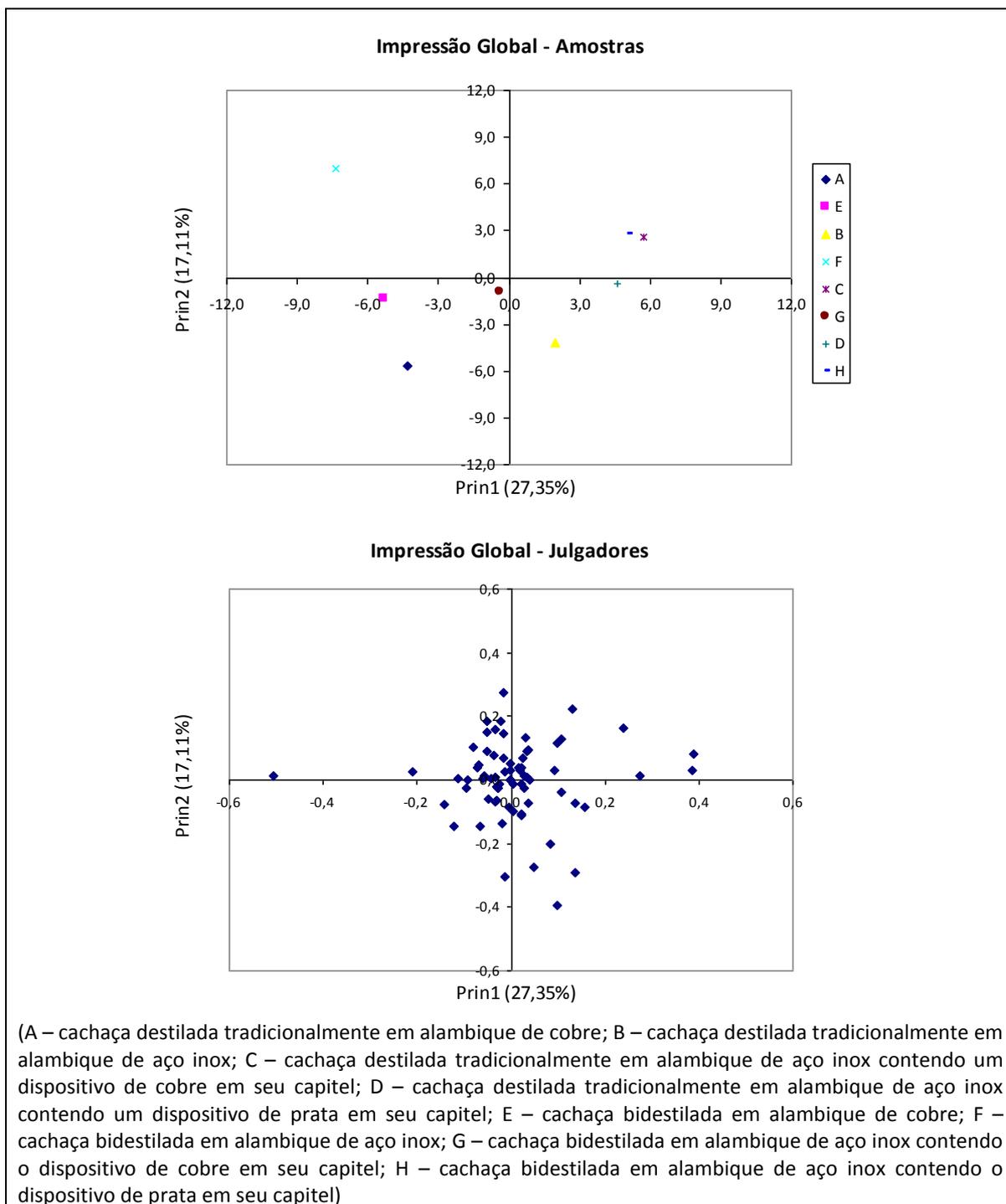


FIGURA 22 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo impressão global.

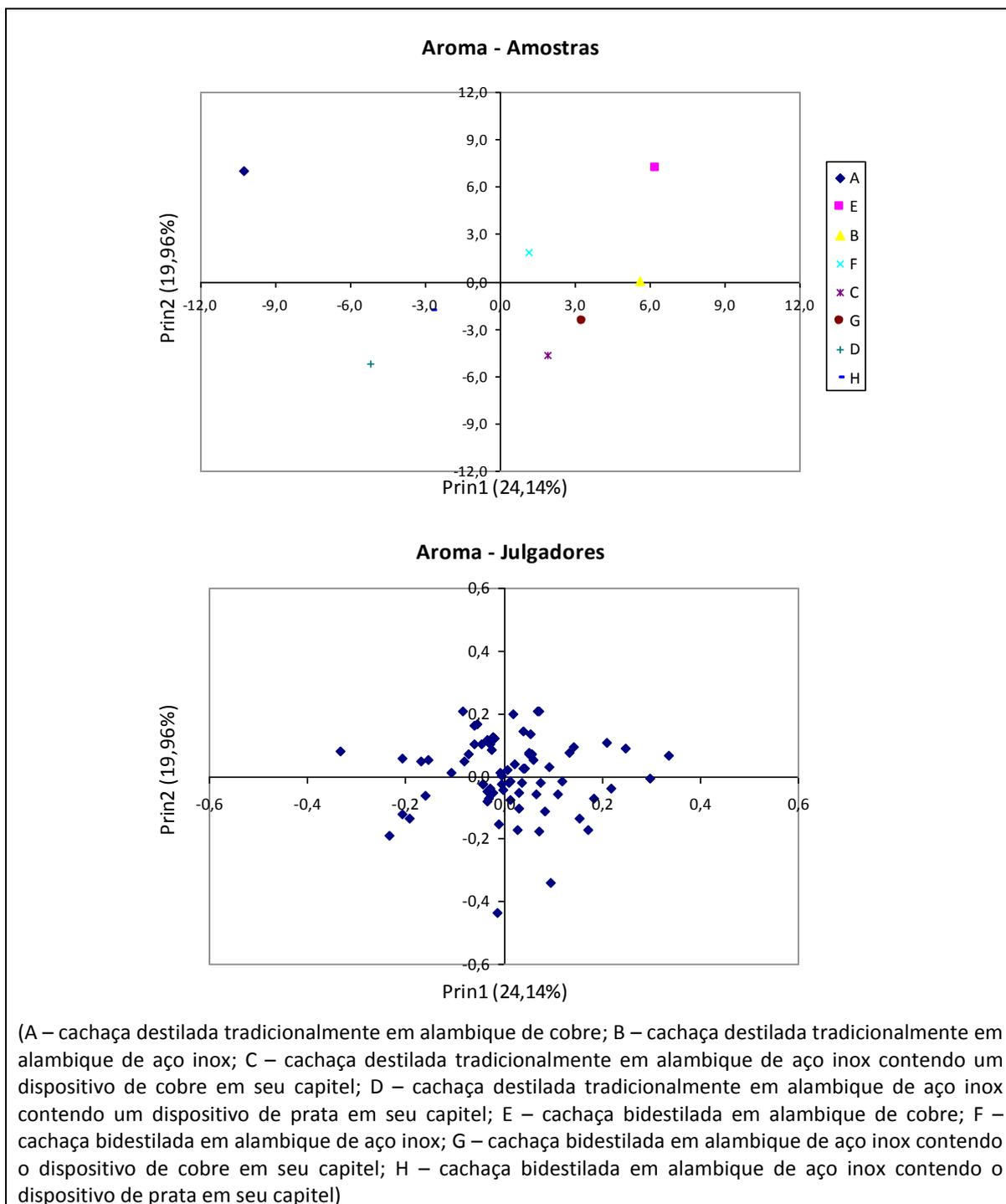


FIGURA 23 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo aroma.

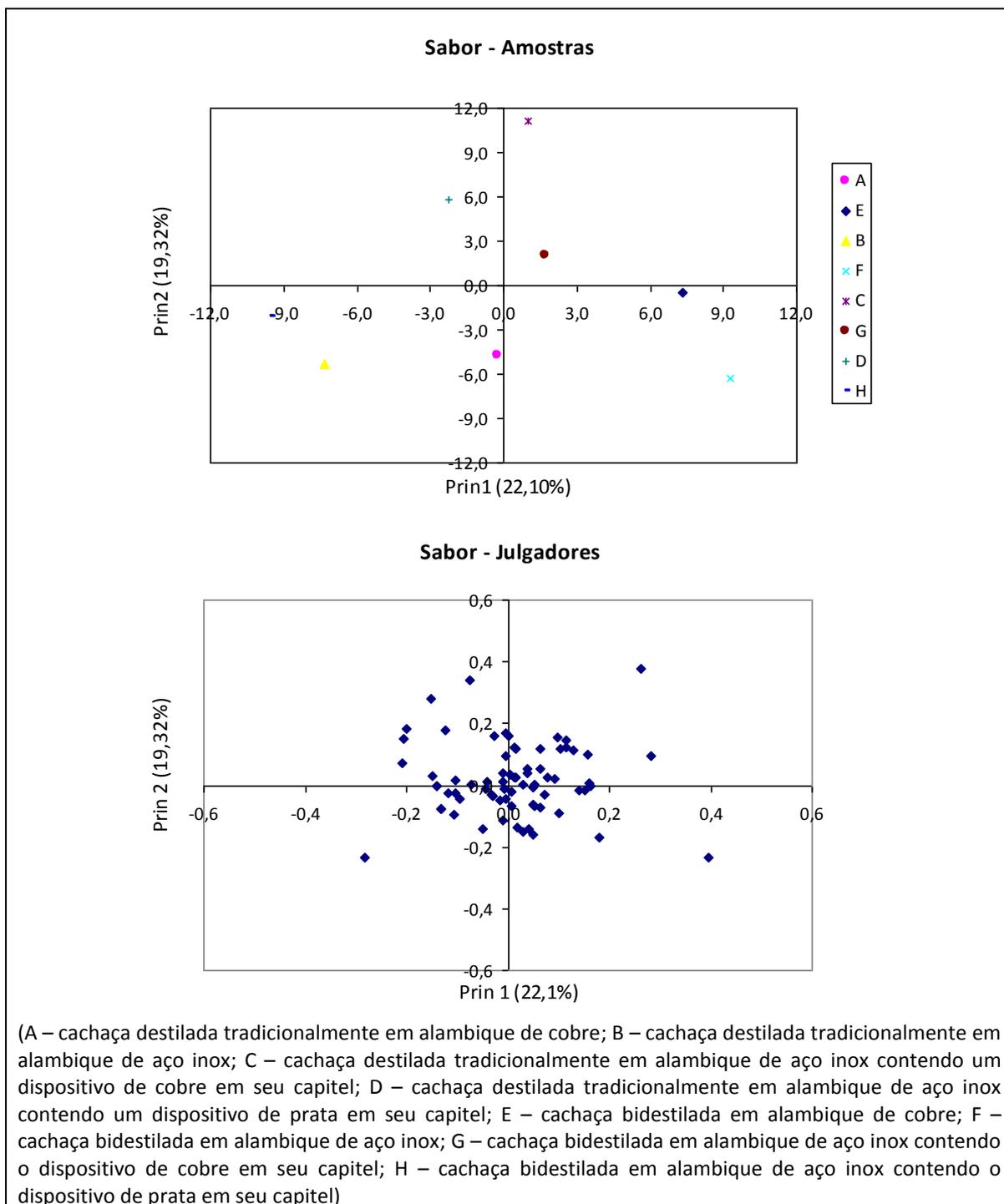


FIGURA 24 – Dispersão das amostras, pelos julgadores, para o atributo sabor.

Portanto, através das Figuras 21, 22, 23 e 24 foi possível confirmar os resultados avaliados com base na análise das médias de aceitação (Tabela 7).

Os julgadores foram também questionados com relação à atitude de compra para cada amostra. A frequência de atribuição de cada nota (Figura 25) permite verificar que, dentre as amostras tradicionais, aquela que obteve a maior porcentagem de intenção positiva de compra (soma de provavelmente compraria - 4 e certamente compraria - 5) foi a amostra D (destilada em alambique de aço inox com dispositivo de prata) (54,2%), ficando em segundo lugar a amostra destilada em alambique de aço inox (amostra B) (47,2%).

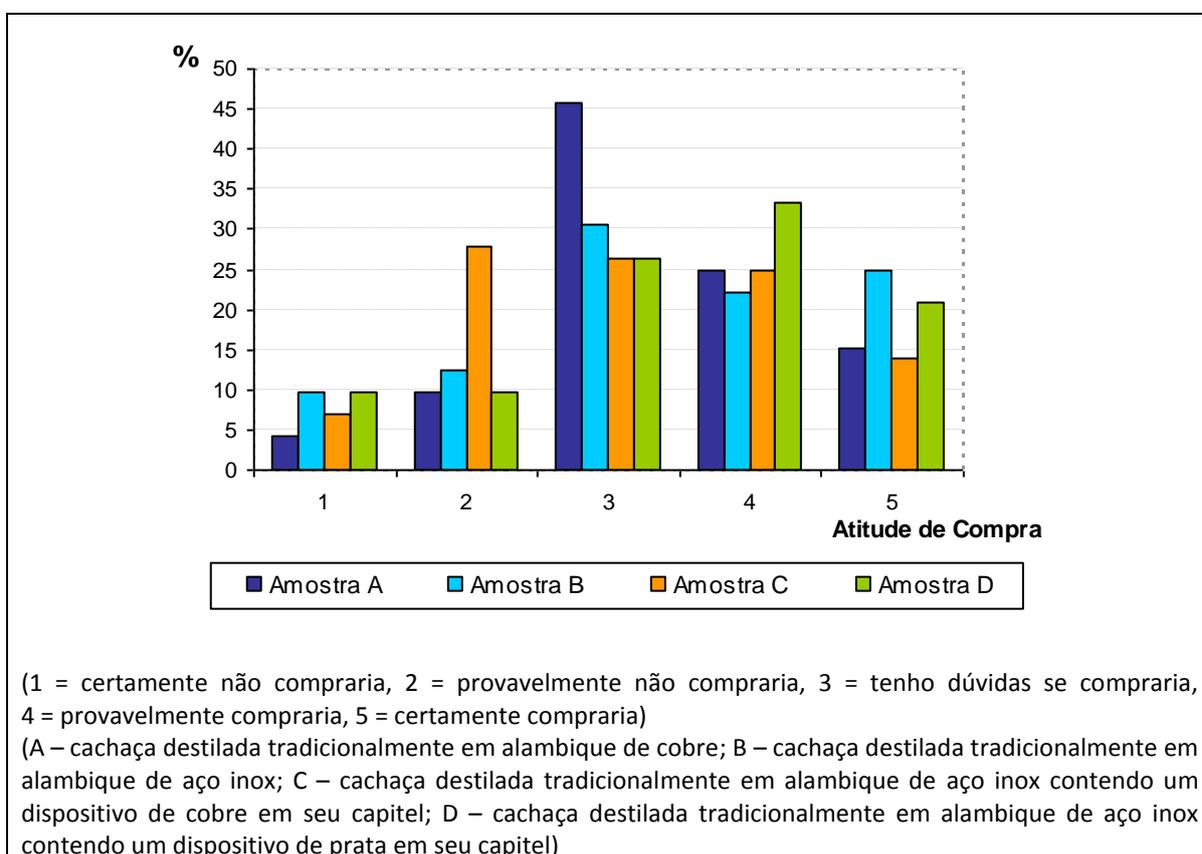


FIGURA 25 – Frequência das notas atribuídas para a atitude de compra das cachaças tradicionais em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.

Na Figura 26, pode-se observar também a frequência de atribuições de cada nota referente a atitude de compra para as amostras bidestiladas. Nesse caso a amostra que

obteve a maior porcentagem de atitude positiva de compra foi a amostra G (bidestilada em alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre) com 58,3% das intenções, seguida da cachaça bidestilada em alambique de cobre (amostra E), com 54,2% das intenções, ou seja, ambas produzidas na presença de cobre.

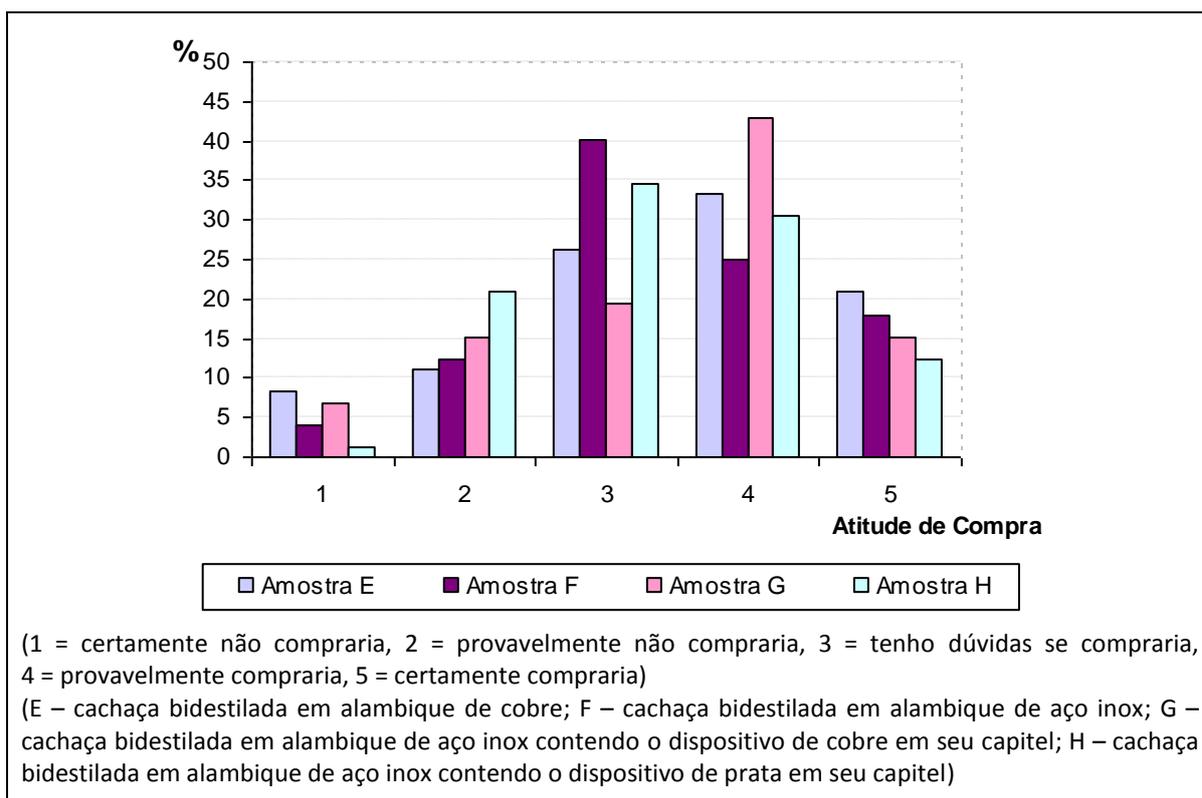


FIGURA 26 – Frequência das notas atribuídas para a atitude de compra das cachaças bidestiladas em alambique de cobre, aço inox e aço inox com dispositivo de cobre e prata.

Considerando-se ainda o efeito da bidestilação, pode-se observar que esse processo apresentou maior efeito positivo sobre a atitude de compra das amostras produzidas na presença de cobre (pares A-E e C-G, produzidas em alambique de cobre e alambique de aço inox contendo o dispositivo de cobre, respectivamente), destacando a importância, nesse caso, da bidestilação e da presença de cobre nos alambiques.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados das análises físico-químicas, observa-se que a bidestilação proporcionou redução da acidez volátil das amostras de cachaça e, quando realizada em alambiques contendo o dispositivo de prata, essa redução foi significativamente maior ($p \leq 0,05$).

Os teores de carbamato de etila também foram reduzidos pelo processo de bidestilação, assim como os teores de cobre. Entretanto, cabe destacar que, na presença de prata o carbamato de etila não pode ser quantificado ou, no caso da bidestilação, nem mesmo detectado, revelando assim que, tal dispositivo possa ser uma importante solução para se reduzir a presença desse carcinogênico na cachaça.

Sensorialmente, não foram observadas diferenças significativas entre as diferentes amostras produzidas pelos processos estudados, tendo todas as amostras avaliadas apresentado boa aceitação, resultados que demonstram que tanto a utilização do processo de bidestilação, assim como a presença do dispositivo de prata colocado no interior do alambique, não alteram a qualidade sensorial do destilado, indicando portanto, ser uma interessante solução para se reduzir ou mesmo eliminar a acidez volátil e compostos indesejáveis como o carbamato de etila.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. Mercado de cachaça. **Rev. Envasador**: guia de fornecedores 2009, v. 40, mar. 2009. Disponível em: <http://www.ibrac.net>. Acesso em: 22 jul. 2009.

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

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II. **Quím. Nova**, v. 32, n. 1, p. 116-119, 2009.

ARAÚJO, J. M. A.; COELHO, S. R. M.; MACEDO, J. A.; SCHEUERMANN, E. S. S. Álcoois superiores em aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar. **Arq. Ciênc. Saúde UNIPAR**, v. 4, n. 3, p. 243-246, 2000.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. **Mercado**. Disponível em: <http://www.abrabe.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. Gaithersburg: AOAC International, 2000. v. 2, p. 26-44.

BARCELOS, L. V. F.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; ANJOS, J. P. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do Estado de Minas Gerais: Zona da Mata, Sul de Minas e Vale do Jequitinhonha. **Quím. Nova**, v. 30, n. 4, p. 1009-1011, 2007.

BEHRENS, J. H.; SILVA, M. A. A. P.; WAKELING, I. N. Avaliação da aceitação de vinhos brancos varietais brasileiros através de testes sensoriais afetivos e técnica multivariada de

mapa de preferência Interno. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 214-220, 1999.

BERRY, D. R. Alcoholic beverage fermentations. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Ed.) **Fermented beverage production**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 32-44.

BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Sci. 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.

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

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 3, n. 20, p. 279-284, set.-dez. 2000a.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente de cana. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 85-94, jan.-jun., 2000b.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 4062, de 21 de dezembro de 2001. Define as expressões “cachaça”, “Brasil” e “cachaça do Brasil” como indicações geográficas e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 dez. 2001. Seção 1, p. 4.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 6871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 05 jun. 2009. Seção 1, p. 20.

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 20, de 25 de outubro de 2005. Aprova, na forma do anexo à presente Instrução Normativa, as normas relativas aos requisitos e procedimentos para registro de estabelecimentos produtores de aguardente de cana e de cachaça, organizados em sociedade e os respectivos produtos elaborados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 out. 2005b. Seção 1, p. 1.

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. 2005c. Seção 1, p. 11.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 58, de 19 de dezembro de 2007. Altera os itens 4 e 9 do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 jan. 2008. Seção 1, p. 5.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Lei nº 8918, de 14 de julho de 1994. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas, autoriza a criação da Comissão Intersetorial de Bebidas e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 jul. 1994. Seção 1, p. 10661.

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.

BRUNO, S. N. F.; VAISTMAN, D. S.; KUNIGAMI, C. N.; BRASIL, M. G. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits. **Food Chem.**, v. 104, p. 1345-1352, 2007.

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

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus Alba* L.). **Ciênc. Tecnol. Alim.**, v. 18, n. 2, p. 169-175, 1998.

CARDOSO, D. R.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LIMA-NETO, B. N.; FRANCO, D. W. A rapid and sensitive method for dimethylsulphide analysis in brazilian sugar cane spirits and other distilled beverages. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 2, p. 277-281, 2004.

CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. N.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. **Quím. Nova.**, v. 26, n. 2, p. 165-169, 2003.

CODINA, C. **A Joalheria**. Barcelona: Estampa, 2000. 159p.

COLE, V. C., NOBLE, A. C. Flavor chemistry and assessment. In: LEA, A. G. H., PIGGOTT, J. R. (Ed.) **Fermented beverage production**. Glasgow: Chapman & Hall, 1995. p. 361-385.

DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E.; DURAN, L. Optimizing acceptability of low-sugar strawberry gels segmenting consumers by internal preference mapping. **J. Sci. Food Agric.**, Sussex, v. 79, n. 4, p. 626-632, 1999.

ELMORE, J. R.; HEYMANN, H.; JOHNSON, J.; HEWETT, J. E. Preference mapping: relating acceptance of "creaminess" to a descriptive sensory map of a semisolid. **Food Qual. Preference**, Oxford, v. 10, p. 465-475, 1999.

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. **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.; DELIZA, R.; ROSSI, E. A. Compostos sulfurados e a qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.). **Ciênc. Tecnol. Alim.**, São Paulo, v. 13, n. 1, p. 89-93, 1993.

FARIA, J. B.; FERREIRA, V.; LOPEZ, R.; CACHO, J. Dimethyl sulphide and the sensory characteristic defect of cachaça distilled in the absence of copper. In: BRYCE, J. H.; STEWART, G. G. (Ed). **Distilled spirits: tradition and innovation**. Nottingham: Nottingham University Press, 2004. p. 223-227.

FARIA, J. B.; FERREIRA, V.; LOPEZ, R.; CACHO, J. The sensory characterisitc defect of “cachaça” distilled in the absence of copper. **Alim. Nutr.**, v. 14, n. 1, p. 11-22, 2003a.

FARIA, J. B.; LOYOLA, E.; LOPES, M. G.; DUFOUR, J. P. Cachaça, pisco and tequila . In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Ed.) **Fermented beverage production**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenium Publ., 2003b. p. 335-363.

FARIA, J. B.; POURCHET CAMPOS, M. A. Eliminação do cobre contaminante das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.) brasileiras. **Alim. Nutr.**, v. 1, p. 117-126, 1989.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas**. 4. ed. São Paulo, 2005. v. 1, p. 407-441.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Mercado externo**. Disponível em: <http://www.ibrac.net>. Acesso em: 22 jul. 2009a.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Mercado interno**. Disponível em: <http://www.ibrac.net>. Acesso em: 22 jul. 2009b.

ISIQUE, W. D.; CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Teores de enxofre e aceitabilidade de aguardentes de cana brasileiras. **Ciênc. Technol. Alim.**, v. 18, n. 3, p. 356-359, 1998.

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça**. 2004. 137f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas , 2004.

JERONIMO, E. M. **O nitrogênio protéico na fermentação alcoólica e sua influência na qualidade da cachaça**. 2004. 121f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2004.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; AFONSO, R. J. C. F. Determinação de carbamato de etila em aguardentes de cana por CG-EM. **Quím. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1860-1864, 2008.

LACHENMEIER D. W.; SCHEHL, B.; KUBALLA, T.; FRANK, W.; SENN, T. Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. **Food Addit. Contam.**, v. 22, n. 5, p. 5397 - 5405, may 2005.

LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 41, p. 90-103, 1990.

LELIS, V. G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar**. 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

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

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

LÓPEZ, R.; AZNAR, M.; CACHO, J.; FERREIRA, V. Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. **J. Chromatogr. A**, v. 966, p. 167-177, 2002.

MACFIE, H. J. Assessment of the sensory properties of food. **Nutr. Rev.**, Washington, v. 48, n. 2, p. 87-93, 1990.

MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. **J. Sens. Stud.**, p. 129-148, 1989.

MACFIE, H. J.; THOMSON, D. M. H. Preference mapping and multidimensional scaling. In: PIGGOTT, J.R. (Ed.) **Sensory analysis of food**. 2nd ed. New York: Elsevier, 1988. 389p.

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.

MAIA, A. B. Componentes secundários da aguardente. **STAB**, v. 12, n. 6, p. 29–34, 1994.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Consumer test and in-house panel acceptance tests. In: MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. (Ed.) **Sensory evaluation techniques**. Florida: CRC, 1988. p. 119-141.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 897-901, 2007.

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.

NAGATO, L. A. F.; NOVAES, F. V.; PENTEADO, M. D. V. C. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, v. 37, p. 40-47, 2003.

NÓBREGA, I. A. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): influence of distillation and storage conditions. **Food Chem.**, v. 117, n. 4, p. 693-697, 2009.

NOVAES, F. V. **Carbamato de etila em aguardente de cana**. Piracicaba: USP, ESALQ, 1996. 11 p.

NOVAES, F. V. Em nome da qualidade da aguardente de cana. **O Engarrafador Moderno**, v. 7, n. 46, p. 68-73, jan.-fev. 1997.

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

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. **Programa “Globo Rural”**. São Paulo: Rede Globo de Televisão, ago. 1995.

OLIVEIRA, A. P. V.; FRASSON, K.; ALMEIDA, T. C. A.; BENASSI, M. T. Aceitação de sobremesas lácteas dietéticas e formuladas com açúcar: teste afetivo e mapa de preferência interno. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, v. 24, n. 4, p. 627-633, 2004.

ORDUNÃ, R. M.; LIU, S. Q.; PATCHETT, M. L.; PILONE, G. J. Ethyl carbamate precursor citrulline formation from arginine degradation by malolactic wine lactic acid bacteria. **FEMS Microbiol. Lett.**, v. 183, n. 1, p. 31-35, 2000.

REIS, R. C.; REGAZZI, A. J.; CARNEIRO, J. C. S.; MINIM, V. P. R. Mapa de preferência. In: MINIM, V. P. R. (Ed.) **Análise sensorial: estudos com consumidores**. Viçosa: UFV, 2006. cap. 5, p. 111-126.

RICK, C. F. **Estudo da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg aplicada na fabricação de jóias folhadas**. 2006. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica, Porto Alegre, 2006.

ROSA, C. A.; PEREIRA, J. A. M.; FARIA, J. B. **Cachaça de alambique**. Brasília, DF: L K Comunicação, 2006. (no prelo).

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.

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.

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

SOUZA, R. L. Cachaça, vinho, cerveja: da Colônia ao século XX. **Estudos Históricos**, v. 2, n. 33, p. 1-22, 2004.

STATISTICAL ANALYTICAL SYSTEM INSTITUTE. **SAS user's guide: statistics**. Cary, 1993. (software).

TOLEDO, J. F. A.; FARIA, J. B. Dimethyl sulfide contents estimated by Ni-Raney method and "cachaça" samples acceptability. **Alim. Nutr.**, v. 15, n. 1, p. 51-54, 2004.

UTHURRY, C. A.; LEPE, J. A. S.; LOMBARDERO, J.; HIERRO, J. R. G. Ethyl carbamate production by selected yeasts and lactic acid bacteria in red wine. **Food Chem.**, v. 94, n. 2, p. 262-270, 2006.

VERDI, A. R. Dinâmicas e perspectivas do mercado da cachaça. **Info. Econôm.**, v. 36, n. 2, fev. 2006.

YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", 1995. 93p. (Série Fermentações Industriais, n. 2).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)