

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Composição química de aguardente redestilada em função do grau
alcoólico do flegma**

Arthur Paron de Silva

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Ciência e
Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2016**

Arthur Paron de Silva
Engenheiro Agrônomo

**Composição química de aguardente redestilada em função do grau alcoólico
do flegma**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **ANDRÉ RICARDO ALCARDE**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Ciência e
Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Silva, Arthur Paron de

Composição química de aguardente redestilada em função do grau alcoólico do flegma / Arthur Paron de Silva. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

65 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Cachaça 2. Alambique 3. Destilação 4. Cana de açúcar I. Título

CDD 663.53
S586c

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

Dedico a Maria Teresa e Alcides, meus pais. Aline e Analice, minhas irmãs. Porto seguro.

OFEREÇO

A Seu Oswaldo meu avô. A Tatona, Irmã Ivone, minha tia. Amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Maria Teresa e Alcides, meus pais que me educam e ensinam ainda hoje. Exemplo dos bons caminhos a seguir na vida.

A Aline e Analice, minhas irmãs que de um modo ou de outro, sempre estiveram do meu lado.

A Tatima. Companheira, parceira, cujo amor e compreensão deixam minha vida mais iluminada, meu coração mais completo e meus passos mais firmes e confiantes.

A República Coração de Mãe. Lar, segunda família que sempre esteve ao meu lado me auxiliando em muitos aspectos. Irmãos que carregarei por toda a minha vida.

Ao Sorto, João Paulo, companheiro de casa por quase todo o mestrado, irmão que sempre está disposto a ajudar, de parceiro de copo a tradutor.

Aos companheiros e amigos do Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas. Equipe maravilhosa que trabalha muito pela qualidade das bebidas fermentadas e destiladas. Leandro Marelli que me ensinou os primeiros passos na produção e pesquisa da Cachaça. Aline, Carol e Máfia, com todas as análises do Laboratório. Cauré, parceiro de pesquisa e que muito me auxiliou. Luis, Laniña, Oporóz, Tenda e tantos outros amigos que passaram pela equipe e me ajudaram de várias formas.

Ao Professor André, orientador que sempre esteve ao meu lado guiando e estimulando. Que desde minha graduação sempre me auxiliou. Inestimável ajuda nesse caminho sem o qual esse projeto seria quase impossível.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Cada qual fornecendo uma nova ferramenta para me tornar um melhor profissional nessa área tão vasta de conhecimento.

Aos funcionários do Departamento. Rose, Silvino, Pedrinho e Jô que me ajudaram em análises no Laboratório, conselhos e cafés. Fábio, Gil, Edimundo e Vilson Januário, indispensáveis da colheita a manutenção para o bom funcionamento da Destilaria. Fábio e Ana da secretaria sem os quais os prazos e procedimentos são um mistério. E em especial o Dito, parceiro de muita ajuda, até tomando conta do alambique pra eu poder correr buscar marmita.

A Liga da Justiça, meus bons amigos de Mogi Mirim.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Aspectos econômicos e sociais da cachaça	17
3.2 Definição e composição	17
3.3 Compostos secundários	20
3.4 A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de aguardente de cana	25
3.5 Processos de produção de cachaça e aguardente de cana	26
3.5.1 Preparo do mosto	27
3.5.2 Fermentação do mosto	29
3.5.3 Processo de destilação do vinho	31
4 METODOLOGIA	39
4.1 Obtenção da aguardente redestilada	39
4.2 Obtenção da aguardente de caldo e de xarope de cana	40
4.3 Obtenção da aguardente bidestilada	41
4.4 Análises químicas	42
4.4.1 Análises químicas por cromatográficas	43
4.5 Análises estatísticas	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Caracterização dos materiais utilizados para a produção das aguardentes	47
5.1.1 Aguardentes redestiladas	47
5.1.2 Aguardentes de caldo e de xarope de cana	48
5.2 Composição química das aguardentes produzidas	50
5.2.1 Aguardentes duplamente destiladas	50
5.2.2 Aguardentes de caldo e de xarope de cana	54
5.3 Rendimento das redestilações	57
6 CONCLUSÃO	59
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFÊRENCIAS	63

RESUMO

Composição química de aguardente redestilada em função do grau alcoólico do flegma

O presente estudo teve por objetivo determinar a composição química de aguardentes obtidas por redestilação, a partir de diferentes concentrações iniciais do flegma (30, 40 e 50% v/v), visando definir um processo que resulte em uma melhor qualidade química e um melhor rendimento operacional. Determinou-se a composição química das aguardentes produzidas mediante análises de teor alcoólico, componentes voláteis (aldeídos, ésteres, metanol, álcoois superiores, ácido acético e furfural) e contaminantes (álcoois n-butílico e sec-butílico, cobre e carbamato de etila). Com exceção dos álcoois superiores, todos os destilados alcoólicos simples (DAS) apresentaram composição química de compostos voláteis e de contaminantes dentro das especificações legais. Quanto aos álcoois superiores, os DAS provenientes dos flegmas com 30% e 40% de etanol apresentaram-se ligeiramente acima do máximo permitido pela legislação (360 mg/100mL de álcool anidro). O DAS proveniente do flegma com 50% de etanol apresentou concentração de álcoois superiores dentro do limite estabelecido pela legislação. O álcool isoamílico correspondeu a 70% do teor de álcoois superiores dos destilados. Os resultados mostraram que o teor alcoólico do flegma (30, 40 e 50% em etanol) não influenciou a qualidade química dos destilados alcoólicos simples destinados a elaboração da aguardente de cana. Nas condições da presente pesquisa, a redestilação do flegma a 50% de etanol foi a que proporcionou o maior rendimento operacional na aguardente produzida.

Palavras-chave: Cachaça; Alambique; Destilação; Cana de açúcar

ABSTRACT

Chemical composition of redistilled spirits due to the alcohol content of low wines

This study aimed to determine chemical composition of spirits obtained by redistillation from different initial concentrations of low wines (30, 40 and 50% alcohol by volume), defining a process resulting in a better chemical quality and operational efficiency than the initial product. The chemical composition of the spirits produced were determined by alcoholic analysis, volatiles (aldehydes, esters, methanol, higher alcohols, acetic acid and furfural acid) and contaminants (alcohols n-butyl and sec-butyl, copper and ethyl carbamate). With the exception of higher alcohols, all simple alcoholic distillates (SAD) had a chemical composition of volatiles and contaminants within legal specifications. The higher alcohols, those from low wines with 30% and 40% ethanol concentration, exhibited slightly above the maximum allowed by brazilian law (360mg / 100mL anhydrous ethanol). The SAD from the low wines with 50% ethanol showed a higher alcohols concentration within the limits established by law. The isoamyl alcohol matched to 70% of distilled higher alcohol content. The results showed that the alcohol content of low wines (30, 40 and 50% ethanol) did not influence the chemical quality of simple alcoholic distillates for the preparation of sugar cane spirit. Under the conditions of this study, redistillation of low wines 50% ethanol was the one that provided the highest operating income in the produced spirit.

Keywords: Cachaça; Pot Still; Distillation; Sugar cane

1 INTRODUÇÃO

Aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v), obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% (v/v), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2005).

Aguardente de cana e cachaça podem ser produzidas mediante destilação em colunas contínuas ou em alambiques intermitentes. O processo em colunas, proporciona a produção em maior escala sendo realizado normalmente por grandes indústrias. O processo em alambiques, considerado mais tradicional e também conhecido como artesanal, é feito em cargas, com separação da fração “coração” do destilado, que representa a bebida.

Na destilação em alambiques existem ainda variações no processo, tais como a bidestilação e a redestilação. A bidestilação é composta por uma primeira destilação, cujo objetivo é separar o etanol presente no vinho, sem separação de frações do destilado, originando o flegma, com teor alcoólico ao redor de 30% (v/v). Posteriormente, na segunda destilação, o flegma é destilado originando a aguardente bidestilada. Esse processo visa a produção de uma bebida com menor teor de congêneres, voltada para o envelhecimento em barris de madeira. A redestilação é um processo semelhante à bidestilação, no entanto utiliza para a segunda destilação cachaça ou aguardente industrial, diluída a aproximadamente 30% (v/v) de etanol. Neste processo não há, portanto, a primeira destilação, sendo o flegma representado pela aguardente industrial convenientemente diluída.

2 OBJETIVOS

Este estudo teve por objetivo determinar a composição química de aguardentes obtidas por redestilação de flegmas de diferentes concentrações, 30%, 40% e 50% de teor alcoólico por volume, visando a definir um processo que resulte em uma melhor qualidade química e um melhor rendimento operacional.

2.1 Objetivos específicos

- Produzir as aguardentes redestiladas utilizando flegmas com as diferentes concentrações alcoólicas.
- Produzir aguardentes monodestiladas a partir de caldo e de xarope de cana-de-açúcar, e aguardente bidestilada a partir de caldo de cana-de-açúcar, visando a comparação das composições químicas destas bebidas com as aguardentes redestiladas.
- Determinar a composição química das aguardentes produzidas mediante análises de teor alcoólico, componentes voláteis (aldeídos, ésteres, metanol, álcoois superiores, ácido acético e furfural) e contaminantes (álcoois n-butílico e sec-butílico, cobre e carbamato de etila).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos econômicos e sociais da cachaça

Cachaça é a bebida nacional do Brasil por decreto federal, patrimônio cultural de Minas Gerais por decreto estadual, patrimônio histórico e cultural do Rio de Janeiro por decreto estadual e produto que mais tem a “cara brasileira”, segundo pesquisa do Centro de Indústrias do Estado de São Paulo (CBRC, 2012).

A cachaça é atualmente a quarta bebida destilada mais consumida no mundo, atrás do *Baijiu*, da *Vodka* e do *Soju* (ALCARDE, 2014). A cadeia produtiva da cachaça movimentava R\$ 7 bilhões por ano. Dos estimados 40.000 produtores no Brasil, 98% são pequenas e microempresas. Do total produzido, 70% é de cachaça de coluna e 30% é de cachaça de alambique. A exportação é da ordem de 1% da produção, predominando, portanto, o consumo interno. Porém, esse fato indica também o potencial de crescimento do mercado externo. Estima-se que a produção de cachaça e aguardente de cana seja de aproximadamente 2 bilhões de litros por ano, sendo 1,4 bilhão proveniente da produção formal e o restante vindo da produção informal, que ainda predomina em algumas regiões. (AMPAQ). O consumo de cachaça no Brasil é da ordem de 11,5 litros por habitante por ano, sendo, portanto, de suma importância a garantia e o controle da qualidade química da bebida por questões de saúde pública e para adequação à legislação vigente.

3.2 Definição e composição

A Lei 8.918, de 14 de julho de 1994, foi regulamentada pelo Decreto Federal 6.871, de 4 de junho de 2009, e dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Em 29 de junho de 2005, a Instrução Normativa n. 13 (IN13) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), estabeleceu o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) para aguardente de cana-de-açúcar e para cachaça. Nesta normativa constam os limites para componentes voláteis “não álcool” e contaminantes orgânicos e inorgânicos

que podem estar presentes na bebida, visando a padronizar essas bebidas e proteger o consumidor. Foram feitas algumas alterações na IN13, a partir da IN58, de 19 de dezembro de 2007, e da IN27, de 15 de maio de 2008. Após essas mudanças, as principais definições presentes nesta instrução normativa estão descritas abaixo.

“**Aguardente de Cana** é a bebida com graduação alcoólica de 38% vol. (trinta e oito por cento em volume) a 54% vol. (cinquenta e quatro por cento em volume) a 20 °C (vinte graus Celsius), obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar.

Destilado Alcoólico Simples de Cana-de-Açúcar, destinado à produção da aguardente de cana, é o produto obtido pelo processo de destilação simples ou por destilo-retificação parcial seletiva do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com graduação alcoólica superior a 54% vol. (cinquenta e quatro por cento em volume) e inferior a 70% vol. (setenta por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius).

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol. (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol. (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares. ”

A principal diferença legal entre aguardente de cana e cachaça está na concentração alcoólica máxima permitida para cada uma, 54% (v/v) para a aguardente e 48% (v/v) para a cachaça. Porém, devido a agressividade do álcool ao paladar, são raras aguardentes de cana com concentração alcoólica superior a 48% (v/v). Sendo assim, a diferença mais importante entre aguardente de cana e cachaça é o líquido gerador da bebida. Enquanto cachaça deve ser produzida exclusivamente a partir de mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, a aguardente de cana pode ser produzida tanto a partir de mosto fermentado como do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar.

O PIQ, como já dito, tem a finalidade de padronizar a composição química da bebida e proteger a saúde do consumidor, estabelecendo limites para seus compostos. Durante o processo de produção da cachaça são formados compostos secundários, componentes voláteis “não álcool”, denominados coeficiente de congêneres (Tabela 1). Além dos congêneres, responsáveis pelas características organolépticas peculiares citadas na IN13, algumas substâncias consideradas contaminantes orgânicos e inorgânicos, podem estar presentes na bebida (Tabela 2).

Tabela 1 - Padrão de composição química para cachaça e aguardente de cana-de-açúcar

COMPONENTE	LIMITE	
	mínimo	Máximo
Acidez volátil, em ácido acético ¹	-	150
Ésteres, em acetato de etila ¹	-	200
Aldeídos, em aldeído acético ¹	-	30
Furfural + Hidroximetilfurfural ¹	-	5
Álcoois superiores ^{*1}	-	360
Coeficiente de congêneres ^{**1}	200	650

¹ Concentrações em mg/100 mL álcool anidro. * Soma de álcool isobutílico (2-metil-propanol), isoamílico (2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol) e n-propílico (1-propanol). ** Soma da acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + hidroximetilfurfural e álcoois superiores. Adaptado de BRASIL, 2005.

Tabela 2 - Composição máxima permitida de contaminantes na cachaça e na aguardente de cana-de-açúcar, estabelecida pela legislação brasileira

CONTAMINANTES	LIMITE MÁXIMO
ORGÂNICOS	
Álcool metílico ¹	20
Carbamato de etila ²	210
Acroleína (2-propenal) ¹	5
Álcool sec-butílico (2-butanol) ¹	10
Álcool n-butílico (1-butanol) ¹	3
INORGÂNICOS	
Cobre ³	5
Chumbo ²	200
Arsênio ²	100

¹ Concentrações em mg/100 mL álcool anidro. ² Concentrações em µg/L da bebida. ³ Concentração em mg/L da bebida. Adaptado de BRASIL, 2005.

3.3 Compostos secundários

As leveduras transformam os açúcares presentes no mosto em etanol e gás carbônico como produtos principais. Porém, vários outros compostos são formados em menores quantidades, tais como ácidos carboxílicos, metanol, ésteres, aldeídos e álcoois superiores. Tais compostos são de suma importância no aroma e no sabor de bebidas destiladas (ALCARDE et al, 2012).

As vias de formação desses compostos podem ser representadas de forma geral pela figura 1.

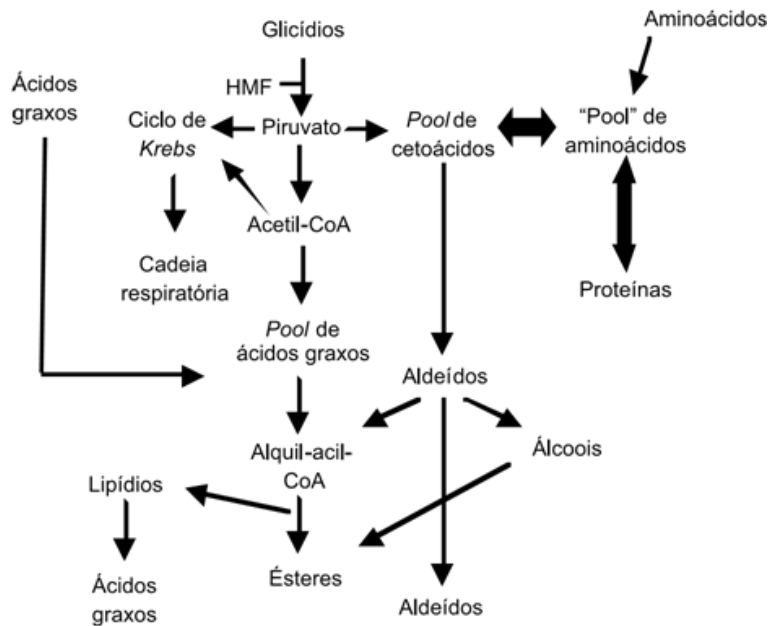


Figura 1 - Vias de formação de compostos voláteis de diferentes grupos químicos. Fonte MOREIRA et al.2012.

A água e o etanol são os principais componentes das aguardentes de cana, porém pouco influenciam o aroma e o sabor da bebida. Sendo assim, a fração volátil da aguardente de cana está diretamente relacionada com os compostos secundários da bebida, responsáveis pela qualidade e pela aceitação sensorial. Como são compostos formados durante o processo de produção da aguardente, é necessária a adoção das boas práticas de fabricação (BPF), para modular a formação destes compostos que compõe qualitativa e quantitativamente a fração volátil da bebida. Os álcoois superiores, os ésteres e os ácidos são os grupos de compostos que mais contribuem para a qualidade organoléptica da aguardente de cana, seguidos dos aldeídos, cetonas, acetais, compostos sulfurados e fenólicos, esses últimos no caso de envelhecimento (MOREIRA, 2012).

Pela redução de aldeídos produzidos pela degradação de açúcares e aminoácidos, são formados os álcoois. A principal via de formação dos ésteres é por reações de esterificação e os ácidos por degradação de aminoácidos e pelo catabolismo de açúcares. Os aldeídos se formam por reações de oxidação de aminoácidos, álcoois ou ácidos graxos. No processo de degradação térmica de açúcares se forma furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) por meio da desidratação de pentoses e hexoses, respectivamente (NÓBREGA,2003).

O etanol, principal álcool formado pela fermentação alcoólica, tem um limiar de percepção muito alto (100 ppm) e aroma pouco marcante. Assim sendo, é o álcool que potencialmente tem menos representatividade na formação do aroma da bebida (NÓBREGA, 2003). Além do etanol, as aguardentes de cana contêm outros álcoois, como o metanol, composto tóxico e, por isso, considerado contaminante da bebida. Ele é formado pela degradação da pectina presente nas fibras da cana. Por isso é de suma importância a limpeza do caldo para fermentação, já que resíduos de bagacilho presentes no caldo, sob condições ácidas, possibilitam sua formação. O metanol é indesejável devido a sua toxicidade, causando por exemplo dor de cabeça, vertigens e vômitos. Se ingerido em grande quantidade ou por longo período, mesmo em pequenas doses, pode levar a cegueira e até a morte, por provocar acidose e disfunção celular.

O comumente conhecido “óleo fúsel” corresponde aos álcoois superiores, com 3 a 5 átomos de carbono, e que são os componentes mais abundantes entre os compostos secundários da aguardente. O principal álcool superior é o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), seguido pelo n-propanol (1-propanol) e o isobutanol (2-metilpropanol-1). O n-butanol (1-butanol) e o sec-butanol (2-butanol) são contaminantes da aguardente, cujos teores máximos na bebida são controlados pela legislação. A formação dos álcoois superiores está associada às condições de fermentação e à cepa de levedura utilizada. Temperaturas de fermentação acima de 32°C, pH abaixo de 4,0 e a presença de oxigênio estimulam a produção de álcoois superiores pelas leveduras (VILELA et al, 2007). A degradação parcial de aminoácidos também leva à formação de álcoois superiores. Leucina e valina são aminoácidos precursores de álcool isoamílico e isobutanol, respectivamente. Treonina é precursor de n-propanol e n-butanol. As aguardentes produzidas por destilação em alambique normalmente apresentam maior concentração de álcoois superiores do que as aguardentes produzidas por destilação em colunas, onde os vapores alcoólicos normalmente atingem concentrações de etanol superiores a 60%, permitindo assim a separação parcial dos álcoois superiores que, nestas concentrações de etanol, tendem a se acumular na fase líquida da matriz líquido-vapor em destilação dentro da coluna, de onde se separa o “óleo fúsel”.

Os álcoois superiores possuem grande influência na formação dos sabores e aromas característicos das aguardentes. O álcool isoamílico está associado aos

aromas de “malte”, “vínico”, “banana” e “doce”. Os álcoois superiores são importantes também pelas suas características como solventes, atuando sobre outras substâncias aromáticas alterando seus coeficientes de atividade e limiares de odor (AMERINE e OUGHT, 1976).

Os ésteres têm grande influência no sabor e aroma de aguardentes por apresentarem características de aroma quase sempre agradáveis e limiares de odor relativamente baixos. São formados intracelularmente e podem variar em função das diferentes respostas metabólicas das diferentes espécies e linhagens de leveduras. O principal éster presente em aguardentes é o acetato de etila, seguido pelo lactato de etila, representando cerca de 95% da quantidade total de ésteres da bebida. Bactérias lácticas contaminantes da fermentação produzem o ácido láctico, precursor do lactato de etila. Leveduras não produzem ácido láctico. A destilação em alambique normalmente contribui para uma maior concentração de ésteres em comparação às aguardentes produzidas por destilação em colunas contínuas devido às reações de esterificação serem catalisadas pelo cobre no ambiente aquecido da destilação. Por este motivo, as aguardentes obtidas pela destilação em alambique apresentam características frutadas mais intensas, originados principalmente dos ésteres de cadeia curta (NÓBREGA, 2003).

O ácido orgânico mais encontrado em aguardentes de cana é o ácido acético, representando de 90 a 93% do conteúdo total de ácidos orgânicos da bebida. É primordial seu controle na qualidade das aguardentes de cana, pois quanto menor a acidez da bebida, melhor sua aceitação sensorial. São duas as suas origens, a principal é a contaminação por bactérias acéticas. A segunda é a aeração do mosto durante a fermentação, que estimula a produção de ácido acético pelas leveduras a partir do açúcar metabolizado (ALCARDE, 2014).

Baixos índices de acidez aumentam a qualidade e aceitação das aguardentes de cana. O ácido acético possui grande influência sobre os sabores e aromas da bebida, sendo responsável por irritação durante a ingestão e odor de vinagre. Outros ácidos que podem estar presentes, mesmo em quantidades baixas, também são associados a defeitos. O ácido 2-metil-butanoico apresenta odor ligado ao cheiro de “chulé”. Ácido hexanóico é ligado ao aroma de “queijo desagradável”. O ácido láctico é responsável pelo aroma de “leite azedo”. Esses ácidos não são relacionados a

problemas de saúde em aguardentes de cana, mas em concentrações maiores são responsáveis por defeitos sensoriais graves. Os ácidos são pouco formados pelas leveduras do gênero *Saccharomyces* sendo normalmente formados por bactérias contaminantes na fermentação, como bactérias acéticas e lácticas (NOVAES, 1974).

Os aldeídos são de grande importância na composição das aguardentes, sendo os principais acetaldeído, furfural e hidroximetilfurfural. São associados ao mal-estar causado pelo consumo de bebidas alcoólicas em excesso, a chamada “ressaca”, tendo sintomas como náuseas, vômitos, agitação, transpiração, confusão e dores de cabeça. Sendo assim, baixos teores de aldeídos são esperados em uma aguardente de boa qualidade. O acetaldeído quando em baixa concentração pode remeter a aromas de frutas. Cortes adequados da fração cabeça auxiliam na redução desses compostos nas aguardentes produzidas em alambiques (NIKFARDJAM, MAIER, 2011). A prática da queima da palha da cana para facilitar a colheita forma o furfural e o hidroximetilfurfural, que também pode se formar pela pirogenação de açúcares residuais da fermentação durante a destilação do vinho. Aldeídos podem também ser formados pela oxidação de álcoois superiores (PARAZZI et al, 2008).

Formaldeído e acroleína (propenaldeído) são aldeídos também importantes pelos efeitos tóxicos associados a eles. O formaldeído é associado a aromas com características de odor “pungente” e “sufocante”. Desagradável odor de “ranço” é típico da acroleína. A acroleína é formada pela desidratação do glicerol na etapa de fermentação do caldo (NIKFARDJAM, MAIER, 2011).

Diversos países adotam legislação específica para controlar a presença de carbamato de etila (éster de ácido carbâmico) em bebidas alcoólicas. Este contaminante é um composto potencialmente carcinogênico que normalmente está presente em bebidas destiladas. Os precursores da formação de carbamato de etila são ureia, citrulina, N-carbamil fosfatos e cianeto. Portanto, a ureia deve ser evitada como fonte nitrogenada na cultura da cana. Mais problemático é quando indevidamente é adicionada ao mosto como suplemento nitrogenado para as leveduras. A ureia reage com o etanol e forma uretana, que é o carbamato de etila. A degradação de arginina por leveduras também leva à formação de ureia, a qual pode reagir com o etanol e formar o contaminante. O íon cianeto é formado pela

degradação enzimática de glicosídeos cianogênicos presentes na cana-de-açúcar. O cianeto pode ser oxidado a cianato, o qual, reagindo com o etanol na presença do íon cobre, forma o carbamato de etila. Esta é a principal via de formação de carbamato de etila em aguardentes de alambique. No entanto, é importante salientar que bactérias lácticas, organismos contaminantes frequentes no processo de produção de aguardente de cana, metabolizam o aminoácido arginina, formando citrulina, composto precursor da formação de carbamato de etila na bebida.

A presença de cobre na bebida deve-se ao arraste do metal pelo destilado durante o processo de destilação em equipamentos desse material, sendo alambiques ou colunas. A manutenção e limpeza adequada dos aparelhos reduz consideravelmente esse arraste. As contaminações com chumbo e arsênio podem ocorrer devido ao material de construção e solda dos equipamentos, comumente usados em aparelhos antigos, ou ainda pelo solo e água contaminados.

3.4 A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de aguardente de cana

Para a produção de cachaça ou aguardente de cana, a matéria-prima para a indústria é caracterizada como sendo colmos de cana-de-açúcar em adequado estágio de maturação. A cana é representada pelo colmo, composto de fibra e caldo, o qual possui açúcares dissolvidos, que são metabolizados pela levedura, sendo convertidos majoritariamente em etanol e gás carbônico.

Os principais componentes da fibra são: celulose, hemicelulose e lignina. O teor de fibra depende principalmente da variedade e da idade da planta, variando de 10 a 16%, com média de 13% (m/m). O caldo representa de 84 a 90% do colmo.

O caldo, por sua vez, é constituído em média por 80% de água (75 a 82%) e 20% de sólidos solúveis em média (18 a 25%). Os sólidos solúveis divididos em açúcares (18%) e não-açúcares orgânicos (1%) e inorgânicos (1%). Os açúcares são representados majoritariamente pela sacarose (média de 17%) e em menor proporção glicose (0,6%) e frutose (0,4%).

Substâncias nitrogenadas (proteínas e aminoácidos), gorduras, ceras, ácidos (málico, succínico e aconítico) e pigmentos (clorofila e antocianina) são os outros compostos orgânicos presentes no caldo. Os não açúcares inorgânicos são representados principalmente por sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, ferro, cloro, alumínio e enxofre.

Enquanto os açúcares são convertidos em etanol, a fibra (bagaço) pode ser queimada para obtenção de energia (calor e vapor) para o próprio processo, e os não açúcares orgânicos e inorgânicos são fontes de nutrientes e vitaminas para as células de levedura responsáveis pela fermentação alcoólica (LIMA, 1999).

3.5 Processos de produção de cachaça e aguardente de cana

O processo na indústria começa com a moagem da cana-de-açúcar, separando o caldo do bagaço. O caldo é purificado (peneirado, decantado) para separação das impurezas e diluído para ajuste da concentração de sólidos solúveis ao teor desejado para a fermentação, passando a se denominar mosto. O mosto é fermentado pela ação de leveduras. Em seguida, o mosto fermentado, denominado de vinho, é destilado, com separação das frações “cabeça”, “coração” e “cauda”. A fração “coração”, que dará origem à cachaça ou aguardente de cana, pode ser armazenada ou envelhecida (Figura 2).

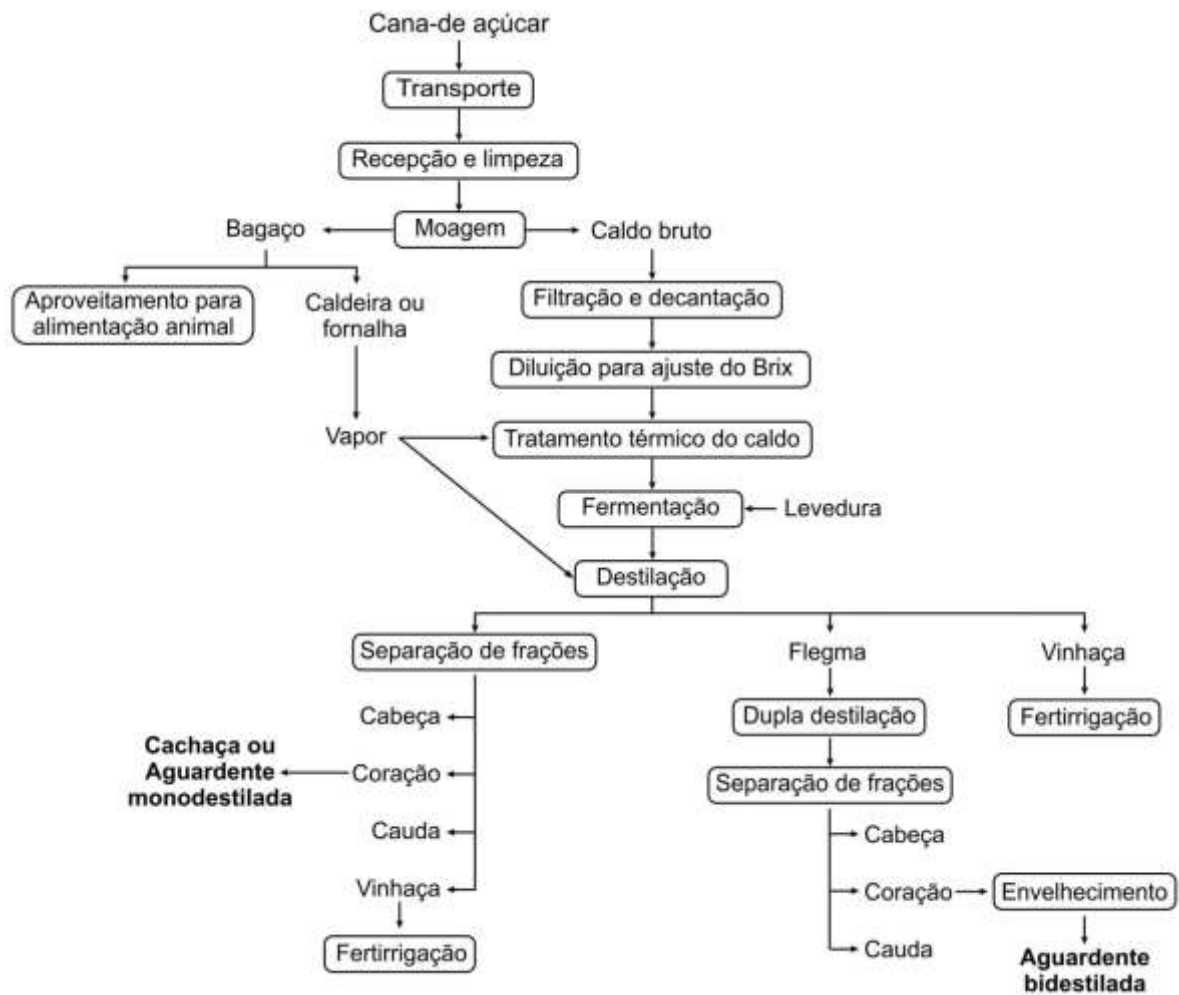


Figura 2 - Fluxograma da cadeia produtiva de cachaça e aguardente de cana.
Fonte: ALCARDE, 2014

3.5.1 Preparo do mosto

O processo de extração do caldo contido nos colmos chama-se moagem. Moendas são máquinas constituídas basicamente de três rolos, cujos centros dos eixos formam um triângulo escaleno. Os colmos de cana são introduzidos pela abertura de entrada entre os rolos superior e anterior, sendo submetidos ao primeiro esmagamento. Quando se tem cana preparada, picada, a entrada da massa de cana na moenda pode ser auxiliada por um rolo de pressão instalado sobre o rolo de entrada ou por um reservatório de cana picada (chamado de *Donnelly*). Depois deste primeiro esmagamento a massa de cana é conduzida com o auxílio da bagaceira ao segundo esmagamento (entre os rolos superior e posterior).

Pequenas propriedades produtoras de cachaça realizam a extração do caldo da cana em uma única moenda. A eficiência de extração neste tipo de processo é de apenas 60 a 65%, sendo assim 35 a 40% do caldo contido nos colmos são deixados no bagaço, que normalmente é queimado. Em seguida o caldo tem de ser peneirado para separação de resíduos de bagaço, e decantado para que partículas sólidas mais densas, como terra e areia, se depositem no fundo do decantador e as menos densas, como o bagacilho, fiquem retidas na parte superior do tanque decantador.

Grandes produtores utilizam sequências de até quatro ternos de moenda para a extração do caldo, e o bagaço intermediário entre as moendas recebe embebição de água e/ou caldo diluído para extrair o açúcar retido nas fibras, chegando à eficiência de extração de até 95%. Na sequência, o caldo passa por peneiras fixas, rotativas ou vibratórias e por decantadores para a retenção do material particulado suspenso no caldo.

As impurezas minerais e vegetais geram problemas de desgaste de equipamentos e são fonte de contaminação microbiológica, além de serem precursores para formação de contaminantes, tais como o metanol e o furfural.

No ponto ótimo de maturação, a cana fornece um caldo com 20 a 22 °Brix (concentração de sólidos solúveis). Para a fermentação, o ótimo é uma concentração entre 16 e 18 °Brix. Sendo assim, quando necessário, o caldo deve ser diluído com água, que deve ser potável e de clorada. Essa operação se faz em taque diluidor, ou preparador de caldo, antes do caldo ser enviado para as dornas de fermentação.

Caldos com açúcar em excesso podem prejudicar a fermentação causando fermentações longas ou incompletas. Já caldos muito diluídos podem facilitar a contaminação do mosto, além de reduzir o rendimento industrial e aumentar a produção de vinhaça.

O pH adequado em canas sadias e maduras deve estar entre 5,4 e 5,8 e a acidez total entre de 2,5 e 3,0 g H₂SO₄ por litro de caldo. Normalmente o caldo de cana contém todos os nutrientes que as leveduras necessitam e elas são capazes de sintetizar vitaminas. Porém, em anos de seca mais severa, com a cana mais

pobre em nutrientes minerais, se necessário, a adição de 0,1 g/L de superfosfato e sulfato de amônio auxilia a boa ação do fermento (LIMA, 1999).

Para uma melhor qualidade química e microbiológica, o caldo pode ser tratado termicamente, em processo de aquecimento do caldo a temperaturas entre 70 e 100°C, seguido de resfriamento natural em tanque apropriado. Esse tratamento térmico tem por objetivo a redução da carga microbiana nativa do caldo e a eliminação de coloides floculados durante a decantação com resfriamento, tendo assim fermentações mais assépticas, limpas e normalmente mais rápidas. Em processos com leveduras selecionadas, o tratamento térmico é muito útil para a redução da carga microbiana presente no caldo, visando a manter a levedura selecionada predominante por mais tempo no processo (ALCARDE, 2014).

3.5.2 Fermentação do mosto

No processo de produção de cachaça e aguardente a fermentação alcoólica é realizada por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*.

Para o início do processo fermentativo há a necessidade de se adicionar às dornas de fermentação uma suspensão inicial de leveduras, que possuam determinadas características para garantir a produtividade. Esse inoculante inicial é comumente chamado de *pé-de-cuba* ou *fermento*.

O fermento escolhido deve possuir alta velocidade de fermentação, tolerância ao álcool produzido, baixa produção de espuma, resistência à acidez e à temperatura elevada, alta viabilidade durante os ciclos fermentativos e estabilidade genética.

Nas produções usam-se basicamente os seguintes tipos de fermento: *fermento natural* (caipira) advindo da própria cana e multiplicado pelo próprio produtor, *fermento prensado* (de panificação), *fermento misto* (caipira + prensado) e *fermento seco* (selecionado). Há inúmeras vantagens em se usar linhagens selecionadas, como a inibição aos microrganismos contaminantes, fermentações mais rápidas e completas devido a essas leveduras serem mais tolerantes às

condições do processo industrial de fermentação, menor produção de ácido acético e dos compostos secundários da fermentação, principalmente álcoois superiores (SOUZA, 2013).

O mosto é transferido para os tanques de fermentação (dornas) já contendo o fermento (pé-de-cuba). Visando evitar causar estresse osmótico às células de levedura, o ótimo é que a transferência seja feita lentamente, levando de 6 a 8 horas. Trata-se do sistema de fermentação em “batelada-alimentada”. Grandes produtores podem optar também pelo sistema de fermentação contínua.

Deve-se sempre respeitar o volume útil da dorna (75-80% do seu volume total) para evitar o transbordamento do mosto devido à formação de espuma durante o processo de fermentação, resultante da interação do gás carbônico com fosfolipídios e proteínas do caldo.

O ótimo é que o processo de fermentação transcorra sob temperaturas de 28°C a 32°C e se encerre em 14 a 18 horas após o término da alimentação da dorna. Sistemas de aquecimento e/ou refrigeração são importantes para o controle da temperatura da fermentação. O ciclo fermentativo se completa quando a emissão de gás carbônico diminui significativamente e o fermento suspenso no mosto tende a sedimentar no fundo da dorna. O processo de decantação permite separar o vinho do fermento, o qual pode ser reaproveitado no próximo ciclo de fermentação. Este sistema é denominado de fermentação com reciclo das células por decantação. Grandes produtores podem realizar o reciclo do fermento mediante centrifugação do mosto fermentado (vinho).

É importante o revigoramento do fermento entre os ciclos fermentativos, realizado mediante diluição com água e diminuição do pH para 2,5 a 3,0 com ácido sulfúrico, mantendo esta condição por 2 a 3 horas. Isso auxilia na seleção de células jovens e sadias da levedura e também na redução da população de bactérias contaminantes.

O vinho deve ser destilado logo após o término do ciclo de fermentação, evitando assim o desenvolvimento de bactérias contaminantes e as consequentes fermentações secundárias que podem levar ao consumo de etanol e à formação de

produtos secundários da fermentação, tais como ácidos orgânicos e álcoois superiores (SOUZA, 2013).

3.5.3 Processo de destilação do vinho

Por definição a destilação consiste no aquecimento de um líquido em sistema fechado até sua vaporização, com posterior coleta seletiva dos vapores condensados por resfriamento.

A fermentação do mosto resulta no vinho de cana, que é constituído de três fases: gasosa, sólida e líquida. O principal componente da fase gasosa é o CO₂. Dentre componentes sólidos pode-se encontrar células de leveduras e bactérias, terra, areia, bagacilho, resíduos de corrosão de metais, açúcares residuais da fermentação e sais minerais.

Na fase líquida são encontrados água, etanol, ácidos orgânicos (ácido acético, láctico e succínico) e inorgânicos (ácido sulfúrico), ésteres, aldeídos, álcoois superiores (iso-amílico, propílicos, butílicos), glicerol, metanol e outras substâncias resultantes da via metabólica fermentativa. Esses componentes são divididos entre fixos e voláteis. Os componentes fixos são aqueles que não se volatilizam nas temperaturas normais de destilação, dentre eles os componentes da fase sólida do vinho e também alguns componentes da fase líquida, tais como os ácidos láctico, succínico e sulfúrico e o glicerol.

Os componentes que podem ser total, ou parcialmente, separados do vinho, durante a destilação são chamados componentes voláteis (água, etanol, álcoois superiores, ácido acético, aldeídos, ésteres, metanol) e possuem pontos de ebulição diferentes entre si.

A composição média do vinho, em compostos voláteis, é de 90 a 92% de água, 7 a 9% etanol e 1 a 2% de compostos secundários. O vinho é destilado visando a separação dos seus componentes voláteis, aumentando assim sua concentração alcoólica e possibilitando a sua purificação mediante a redução de congêneres e de contaminantes no destilado.

Para a produção de cachaça e aguardente podem ser efetuados dois processos de destilação: em colunas contínuas ou em alambiques. O processo contínuo, normalmente realizado pelas grandes indústrias, é feito em colunas de destilação, compostas de uma sequência de pratos superpostos, os quais funcionam como caldeiras independentes. Nelas, os vapores hidralcoólicos gerados no prato inferior são conduzidos ao prato superior e assim sucessivamente até o topo da coluna, de onde são direcionados aos condensadores. Esta aguardente ou cachaça feita por esse processo é chamada multidestillada, pois teoricamente passa pelo número de destilações quanto for o número de pratos.

Já em alambiques, o sistema funciona de modo intermitente. A caldeira é alimentada com vinho, que é aquecido e emite vapores hidralcoólicos que são conduzidos através do capitel, passando para a alonga e então para o condensador, onde se recolhe o destilado alcoólico. O resíduo que após o término da destilação resta na caldeira (panela), se denomina vinhaça, composta basicamente de água, dos componentes não voláteis e das substâncias sólidas do vinho.

O processo tradicional para produção de aguardente de cana-de-açúcar e cachaça é a monodestilação. No início da destilação do vinho, realiza-se a separação da fração “cabeça”, correspondente a 1 a 2% do volume útil da caldeira. Então começa a se recolher a fração “coração”, a qual será utilizada para produção da aguardente/cachaça, sendo esta recolhida até que o teor alcoólico do destilado na saída do condensador esteja em torno de 38 a 40% (v/v), sendo normalmente a concentração alcoólica média entre 42 e 48% nesta fração do destilado. Em seguida começa a fração “cauda”, também conhecida como “água fraca”, esta é destilada até que o destilado na saída do condensador apresente-se isento de etanol (Figura 3).

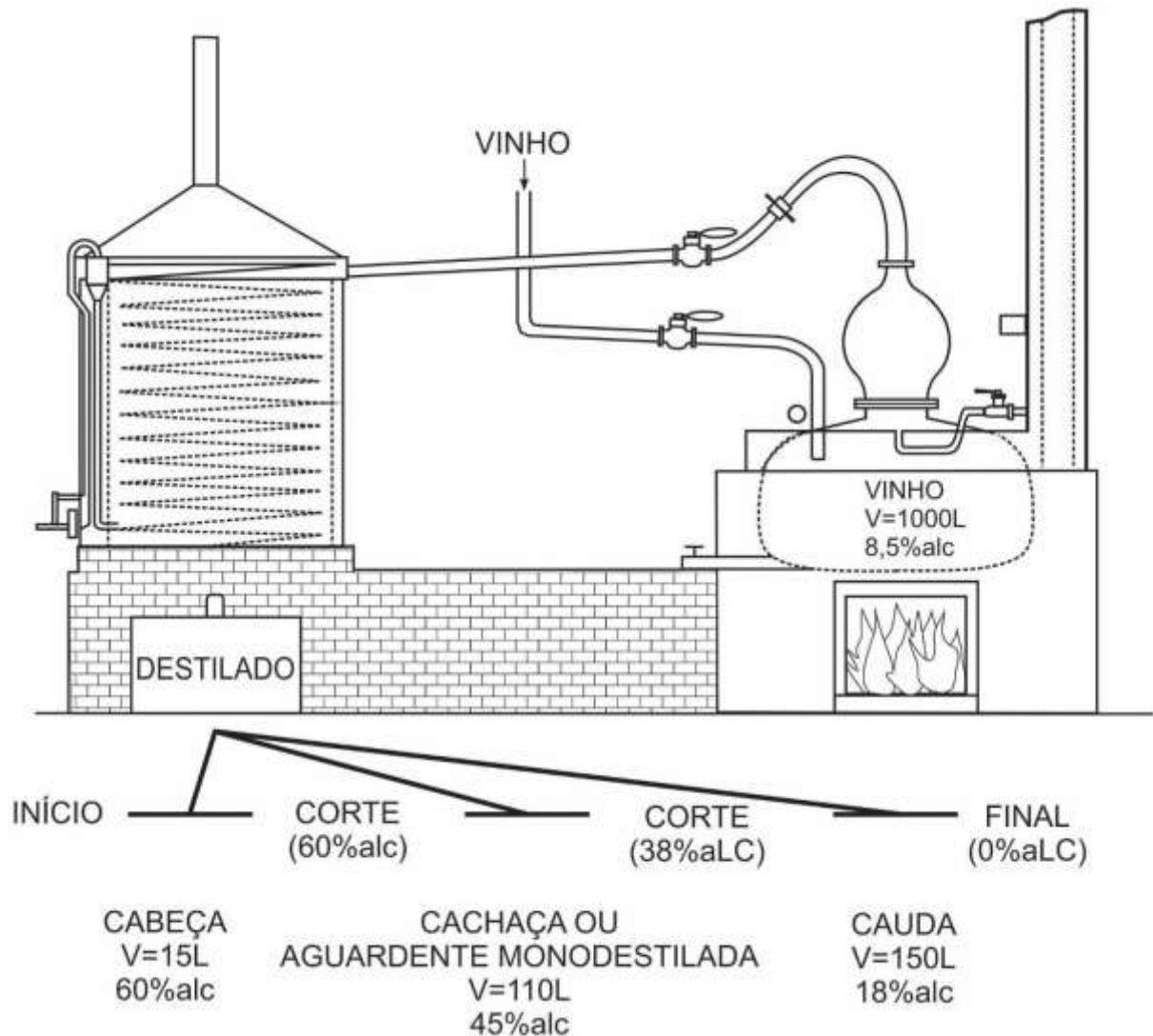


Figura 3 - Esquema da destilação normalmente empregada para a produção de cachaça. Fonte: ALCARDE, 2014

É importante a separação das frações “cabeça” e “cauda”, pois nelas normalmente se encontram compostos que prejudicam a qualidade da bebida e também maior concentração de alguns contaminantes controlados pela legislação. Como exemplo de compostos de “cabeça” podemos citar metanol, ésteres e aldeídos, na fração “coração” etanol e os álcoois superiores, e na fração “cauda” ácido acético e furfural.

3.5.3.1 Processo de dupla destilação

Tradicionalmente usado na produção de *cognac* e *whisky*, a dupla destilação tem importante contribuição para a qualidade e padronização da aguardente de cana. Este conceito só se aplica à destilação por cargas feitas em alambiques.

A dupla destilação, também conhecida por bidestilação, é o processo onde se realizam duas destilações sucessivas. Primeiramente, o vinho passa por uma destilação onde objetiva-se separar todo o álcool nele contido, numa fração única denominada flegma, que em média possui 28% (v/v) de álcool (Figura 4). Então em um segundo processo, o flegma é destilado e só então se faz a separação das frações: “cabeça” (1 a 2% do volume útil da caldeira), “coração” (destilado recuperado com até aproximadamente 60% de etanol na saída do condensador) e “cauda” (destilado de 60% até o esgotamento do etanol na saída do condensador) (Figura 5).

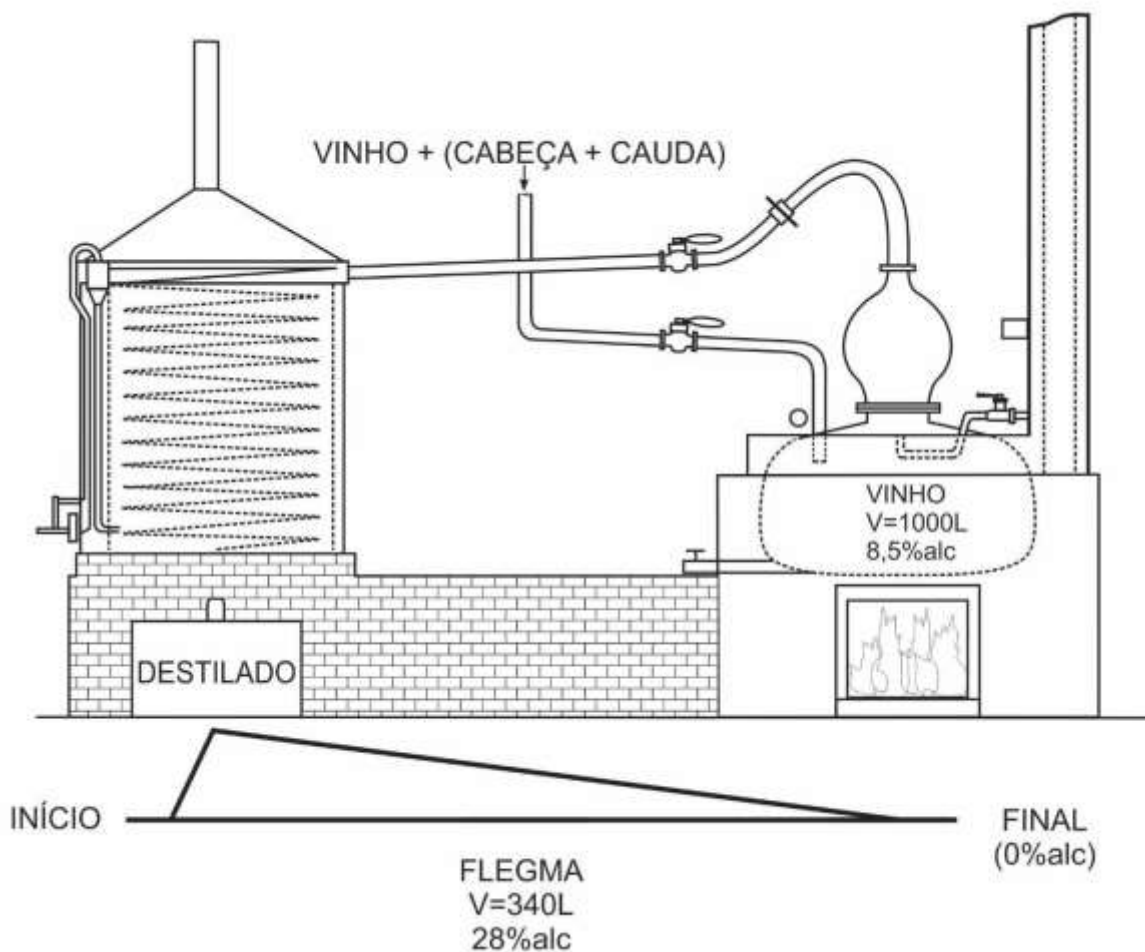


Figura 4 - Esquema da primeira destilação para a produção de aguardente bidestilada. Fonte: ALCARDE, 2014:

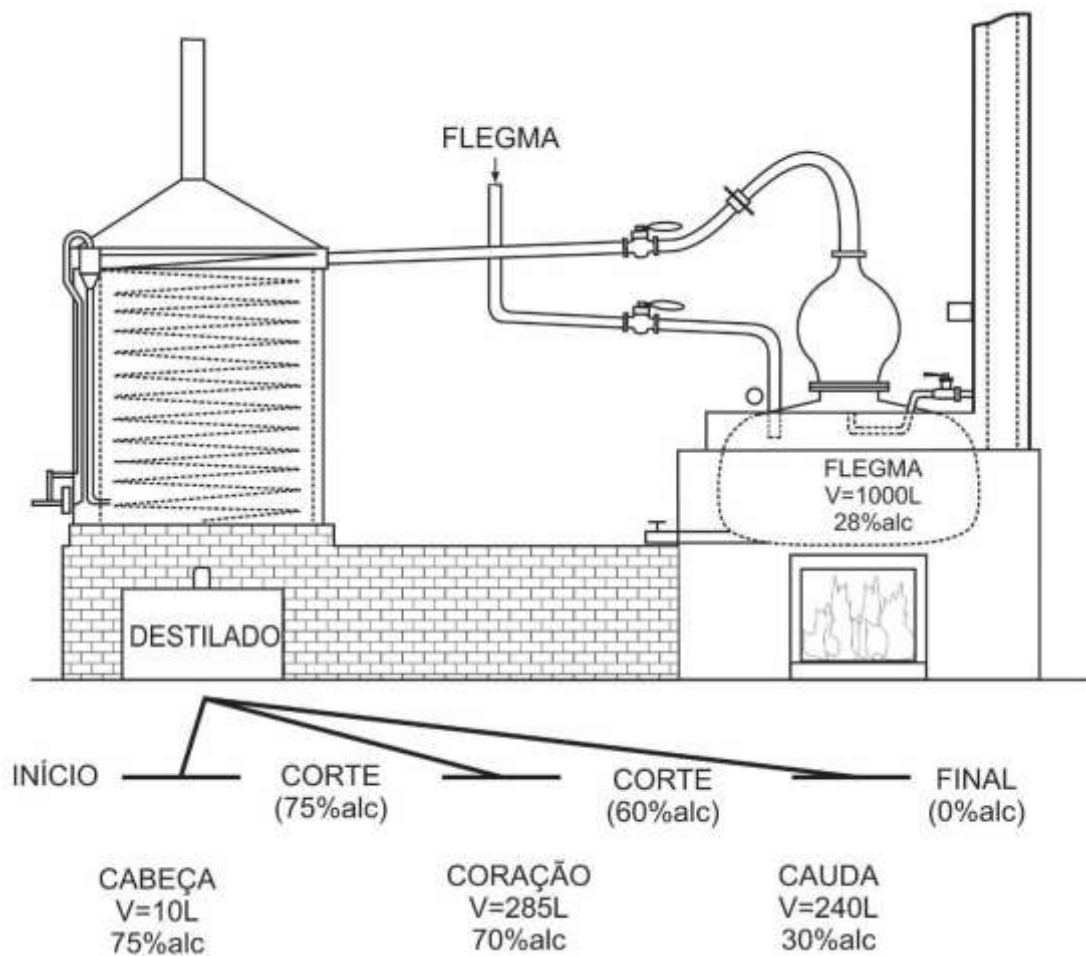


Figura 5 - Esquema da segunda destilação para a produção de aguardente bidestilada Fonte: ALCARDE, 2014

Sendo assim, quando se utiliza o processo de dupla-destilação, observando-se a legislação vigente, a bebida produzida deve ser obrigatoriamente denominada de “aguardente de cana bidestilada”, e não cachaça bidestilada, pois sempre o “coração” obtido da segunda destilação será um destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, com concentração alcoólica de aproximadamente 65% em volume. A padronização do teor alcoólico para os limites legais de aguardente deve ser efetuada com água potável com baixo teor de minerais, para evitar a turvação da bebida.

Este método de produção por dupla destilação foi inspirado no processo tradicional para produção de *whisky* de puro malte e de *cognac*. No caso do *whisky* de puro malte; a primeira destilação separa o etanol do mosto fermentado, sem “cortes” de frações, originado o *low wines*. Na segunda destilação, o *low wines* é

destilado e procede-se à separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira, separados de 78 a 75% v/v), “coração” que dará origem ao *whisky* (destilado separado de 75 a 60% v/v) e “cauda” (destilado de 60 a 0% v/v). As frações “cabeça” e “cauda” são recirculadas nas primeiras destilações da próxima rodada (PIGGOTT, 2003).

Já na fabricação do *cognac*, na primeira destilação já há separação das frações “cabeça” (0,4% do volume útil da caldeira), “coração” ou *brouillis* (destilado recolhido após a fração “cabeça” e até o destilado apresentar 5% v/v de álcool) e “cauda” (destilado recolhido de 5 a 0% v/v de álcool). Na segunda destilação, a do *brouillis*, o destilado é dividido em quatro frações: “cabeça” (1,0% do volume útil da caldeira), “coração 1” que dará origem ao *cognac* (destilado recolhido após a fração “cabeça” e até o destilado apresentar 60% v/v de álcool), “coração 2” ou *secondes* (destilado recolhido entre 60 e 5% v/v de álcool) e “cauda” (destilado recolhido entre 5 e 0% v/v de álcool). As frações “cabeça” e “cauda” das duas destilações são recirculadas nas primeiras destilações da próxima rodada e a fração “coração 2” é redestilada juntamente com o *brouillis* da rodada seguinte (LEAUTÉ, 1990).

Existe ainda o processo de redestilação. Este é semelhante à bidestilação, porém, ao invés do flegma, nele se utiliza na segunda destilação uma cachaça ou aguardente industrial, usualmente diluída em água potável a aproximadamente 30%(v/v) de etanol, próximo a média do flegma do processo de bidestilação. Neste processo, não há a primeira destilação, pois, a bebida é adquirida pronta, e usada no processo em substituição ao flegma.

Franco et al. (2009), visando a verificar o efeito do processo de redestilação na qualidade sensorial da aguardente de cana, aguardente obtida de forma tradicional (padrão) foi redestilada após diluição a 20%, 25% e 30% de álcool em volume, e submetida a testes sensoriais de aceitação da bebida em relação a aparência, aroma, sabor, impressão global e atitude de compra. Os resultados obtidos mostraram que o processo de redestilação melhorou a qualidade sensorial da cachaça e que a aguardente redestilada com 30% de álcool em volume foi a que apresentou as maiores médias em todos os atributos avaliados, sendo significativamente superior para os atributos de sabor e impressão global.

Sabe-se que aguardentes e cachaças produzidas pelos processos de bidestilação e redestilação apresentam grande redução nas concentrações de ácidos voláteis e contaminantes, como os álcoois sec-butílico e n-butílico, carbamato de etila e cobre, apresentando composição química e graduação alcoólica mais apropriadas para o envelhecimento (SOUZA, 2013).

4 METODOLOGIA

O experimento foi conduzido nas instalações do Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Cachaça do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP. Todas as aguardentes do projeto foram produzidas em triplicata.

4.1 Obtenção da aguardente redestilada

A aguardente redestilada foi obtida a partir de aguardente com teor alcoólico de 50% (v/v), gentilmente doada pela Fazenda Capuava (Piracicaba – SP). Os flegmas foram preparados mediante diluição da aguardente com água potável declorada para resultar em teores alcoólicos de 40% e 30% (v/v) (Tabela 3). Também foi testado um flegma com a graduação alcoólica original da aguardente (50% v/v). Os flegmas foram destilados em alambique (Santa Efigênia, Itaverava – MG), de 1.000 litros de volume útil (Figura 6), aquecido a vapor proveniente de caldeira automática a gás modelo MGV 200 (Maritec, Oriente – SP) com capacidade de produção de 200 kg de vapor por hora e operando a 6kgf/cm². Durante a destilação procedeu-se à separação das frações: “cabeça” (10 litros iniciais de destilado, o que corresponde a 1% do volume de flegma em destilação), “coração” (destilado recuperado após a fração “cabeça” e até que o grau alcoólico de 60% (v/v) no destilado na saída do resfriador) e “cauda” (destilado recuperado após a fração “coração” e até esgotamento do etanol na saída do condensador). As frações “coração” representaram as aguardentes redestiladas.

Tabela 3 - Volumes de aguardente original e de água utilizados para preparação dos flegmas para obtenção das aguardentes redestiladas

Teor alcoólico do flegma (% v/v)	Volume de aguardente original (L)	Volume de água (L)
30,0	595	405
40,0	793	207
50,4	1000	0



Figura 6 - Alambique utilizado para a produção das aguardentes

4.2 Obtenção da aguardente de caldo e de xarope de cana

O mosto de caldo de cana-de-açúcar foi obtido a partir de colmos de cana da variedade SP 81-3250, cultivada nas dependências da Fazenda Areão da ESALQ/USP (Piracicaba – SP). Os colmos foram esmagados em moenda modelo M-730 (Maqtron, Joaçaba – SC). O caldo de cana-de-açúcar foi peneirado e decantado para retirada de impurezas sólidas (bagacilho e terra) e posteriormente diluído a 18°Brix mediante adição de água potável declorada. A instalação e os equipamentos destinados ao preparo do caldo estão ilustrados na Figura 7.

O mosto de xarope foi preparado a partir de xarope de cana (68°Brix), gentilmente doado pelo Grupo Ipiranga, Unidade Descalvado, localizada na Fazenda

Boa Vista Grande (Descalvado – SP). O xarope foi diluído a 18°Brix mediante adição de água potável filtrada e de clorada.

As fermentações, tanto dos mostos de caldo quanto dos mostos de xarope, ocorreram em dornas de fermentação de aço inoxidável de 1.500L (Figura 8), mediante inoculação de 3g/L (massa seca) de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves - RS), previamente reativadas conforme as recomendações do fabricante.

O mosto fermentado (vinho) foi destilado procedendo-se à separação das frações “cabeça” (15 litros iniciais de destilado, o que corresponde a 1,5% do volume de vinho em destilação), “coração” (destilado recuperado após a fração “cabeça” e até que o grau alcoólico de 38% (v/v) no destilado na saída do resfriador) e “cauda” (destilado recuperado após a fração “coração” e até esgotamento do etanol na saída do condensador). A fração “coração” dos destilados obtidos do mosto fermentado de caldo de cana representou a aguardente de caldo e a fração “coração” dos destilados obtidos do mosto fermentado de xarope de cana representou a aguardente de xarope.



Figura 7 - Setor de extração e tratamento do mosto de caldo e de xarope.



Figura 8 - Setor de fermentação, com dornas de aço inoxidável

4.3 Obtenção da aguardente bidestilada

A aguardente bidestilada foi obtida a partir da destilação do mosto de caldo de cana fermentado (vinho de cana). Na primeira destilação o vinho foi destilado até

que se esgotasse o etanol na caldeira do alambique, sem efetuar separação de frações, originando o flegma. Para se obter volume suficiente de flegma para a segunda destilação foram necessárias três destilações primárias, sendo os flegmas parciais armazenados em tanques de aço inoxidável (Figura 9). Na segunda destilação, a do flegma, procede-se à separação das frações: “cabeça” (10 litros iniciais de destilado, o que corresponde a 1% do volume de flegma em destilação), “coração” (destilado recuperado após a fração “cabeça” e até que o grau alcoólico de 60% (v/v) no destilado na saída do resfriador) e “cauda” (destilado recuperado após a fração “coração” e até esgotamento do etanol na saída do condensador). A fração “coração” representou a aguardente bidestilada.



Figura 9 - Tanques de aço inoxidável destinados ao armazenamento dos flegmas oriundos da primeira destilação do processo de produção da aguardente bidestilada.

4.4 Análises químicas

As aguardentes foram analisadas quanto à concentração de etanol mediante análise de massa específica em densímetro digital marca Anton Paar, modelo DMA 4500, após destilação prévia da amostra em destilador de laboratório (Brasil, 2005b). O teor de cobre foi determinado utilizando o Test Kit Copper – Poket Colorimeter™, da marca HACH, segundo recomendações do fabricante.

4.4.1 Análises químicas por cromatográficas

4.4.1.1 Cromatografia a gás com detector de ionização de chama

As amostras foram submetidas às análises de concentração de aldeído acético, acetato de etila, metanol, álcoois superiores (propanol, iso-butanol, iso-amílico), n-butanol, sec-butanol e ácido acético, mediante técnica de cromatografia gasosa (Bortoletto & Alcarde, 2013) em cromatógrafo Shimadzu modelo QP-2010 PLUS, com detector de ionização de chama (FID) (Figura 10). O gás de arraste foi N₂, com fluxo de 1,2 mL/min. A temperatura do injetor foi 220°C e a temperatura da coluna foi programada para 35° C por 5 min, aumento até 220° C a uma proporção de 4° C/min, com retenção de 10 min a 220° C. A temperatura do detector foi 220° C. A injeção foi automática, de 1,0 µL de amostra.

4.4.1.2 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

A determinação da concentração de carbamato de etila foi realizada utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC 2010, com detector de massas Shimadzu QP-2010 PLUS (Figura 11) operando em modo SIM ($m/z = 62$), equipado com coluna cromatográfica capilar de fase polar (polietilenoglicol esterificada), HP-FFAP (49m x 0,20 mm x 0,33µm). As temperaturas do injetor e da interface do detector foram 230°C e 240°C, respectivamente. Empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: início com 90°C (2 min), elevação para 150°C a uma taxa de 10°C/min, seguido de aquecimento para 220°C a uma proporção de 40°C/min na qual permaneceu por 2 min. O volume injetado foi de 2,0µL no modo “splitless” automático. O gás de arraste foi hélio com fluxo de 1,5 mL/min (BORTOLETTO & ALCARDE, 2013).



Figura 10 - Cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama



Figura 11 - Cromatógrafo a gás com detector de massas

4.4.1.3 Curvas analíticas

A quantificação dos compostos foi realizada com base em curvas analíticas externas de seis pontos de concentração padrão. O intervalo de concentração e os coeficientes de correlação (a , b , r^2), assim como os índices de retenção, limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) dos compostos voláteis foram calculados com base no ruído da linha de base dos cromatogramas, seguindo metodologia de Lanças (2009) (Tabela 4).

Tabela 4 - Índices de retenção (IR), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) dos compostos voláteis, intervalo de concentração (IC) e coeficientes de correlação (a, b, r²) das curvas analíticas em soluções alcoólicas (40% de álcool v/v) para quantificação dos compostos

Compostos Voláteis	IR ¹	LD ²	LQ ²	IC ²	a	b	r ²
Aldeído acético	0,29	0,07	0,22	7,5–37,5	5,590	-1,020	0,9957
Acetato de etila	1,41	0,057	0,171	12,5–62,5	2,8792	0,9075	0,9996
Álcool n-propanol	4,43	0,038	0,114	37,5–187,5	2,0471	-0,2444	0,9999
Álcool isobutanol	5,22	0,014	0,042	12,5–62,5	1,726	-0,1724	0,9998
Álcool iso-amílico	6,72	0,016	0,048	50–250	1,6748	9,1053	0,9999
Ácido acético	9,15	0,53	1,59	37,5–187,5	5,4259	4,1160	0,9997
Álcool metílico	1,62	0,092	0,276	5–25	4,1394	-0,1620	0,9997
Álcool sec-butanol	4,02	0,049	0,18	2,5–12,5	1,9168	-5,1082	0,9998
Álcool n-butanol	5,99	0,072	0,216	0,75–3,75	1,1168	-1,859	0,9997
Carbamato de etila	10,15	0,18 ³	0,55 ³	50–500 ³	174,487	-38,857	0,9920

¹min, ²(mg/100mL álcool anidro), ³(µg/L)

4.5 Análises estatísticas

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey, dentro de um delineamento experimental em blocos casualizados, com três repetições por bloco (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa estatístico SAS (SAS – EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais utilizados para a produção das aguardentes

5.1.1 Aguardentes redestiladas

A Tabela 5 apresenta a composição original da aguardente utilizada para a elaboração dos flegmas destinados à produção das aguardentes redestiladas. A aguardente original apresentou composição química que atendia a todos os parâmetros estabelecidos pelo PIQ para aguardente de cana-de-açúcar.

Tabela 5 - Composição físico-química da aguardente utilizada para a elaboração dos flegmas destinados à produção das aguardentes redestiladas

	Aguardente original
Grau alcoólico real ¹	50,42
Acidez volátil em ácido acético ²	16,17
Aldeídos em aldeído acético ²	17,88
Ésteres em acetato de etila ²	23,74
Álcool metílico ²	4,00
Álcool sec-butanol ²	0,89
Álcool propílico ²	55,19
Álcool iso-butílico ²	45,84
Álcool n-butílico ²	0,67
Álcool iso-amílico ²	221,59
Álcoois superiores ²	322,61
Furfural ²	1,16
Coeficiente de congêneres ²	381,57
Cobre ³	0,32
Carbamato de etila ⁴	94,08

¹%(v/v) a 20°C, ²(mg/100mL álcool anidro), ³(mg/L), ⁴(µg/L)

5.1.2 Aguardentes de caldo e de xarope de cana

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados de composição físico-química dos mostos e dos vinhos, respectivamente, no processo de produção das aguardentes de caldo e de xarope de cana-de-açúcar. Todos os parâmetros dos mostos e dos

vinhos apresentaram-se dentro das características normais de processos industriais de produção de aguardentes de cana.

Tabela 6 - Perfil físico-químico de mostos de caldo e de xarope do processo de produção das aguardentes de caldo e de xarope de cana-de-açúcar

	Mosto de caldo de cana	Mosto de xarope de cana
°Brix	17,90	18,20
Pol	16,01	15,52
Açúcares redutores (AR) ¹	0,58	0,92
Açúcares redutores totais (ART) ¹	16,53	16,53
pH	5,52	6,21
Acidez total ²	0,48	0,31

¹(g/100mL), ²(g H₂SO₄/L)

Tabela 7 – Característica físico-químico de vinhos utilizados para produção das aguardentes a partir de caldo e de xarope de cana-de-açúcar

	Vinho de caldo de cana	Vinho de xarope de cana
pH	3,79	4,15
Acidez total ¹	4,55	3,59
Etanol ²	8,94	8,86

¹(g H₂SO₄/L), ²(% v/v 20°C)

5.2 Composição química das aguardentes produzidas

5.2.1 Aguardentes duplamente destiladas

A Tabela 8 apresenta a composição química dos destilados alcoólicos simples (DAS) que resultaram nas aguardentes redestiladas a partir dos flegmas com 30%, 40% e 50% de etanol. Também apresenta a composição química do destilado alcoólico simples destinado à produção da aguardente bidestilada.

De maneira geral, a redestilação da aguardente proporcionou a diminuição da concentração de ácidos voláteis, aldeídos, ésteres, metanol, furfural e carbamato de etila dos destilados. Em destilações realizadas em alambique simples, Alcarde et al. (2009) constataram redução nas concentrações de cobre, de acidez volátil, de aldeídos, de ésteres, de metanol, de álcoois superiores e dos congêneres totais em aguardentes duplamente destiladas em alambique simples. Trabalhando com alambique retificador, Alcarde et al (2011) constataram a melhoria da qualidade química de aguardente pelo processo de dupla destilação.

Independentemente da concentração alcoólica dos flegmas, todos os DAS apresentaram grau alcoólico acima de 70% (v/v), que é o limite máximo estipulado pela legislação. Isto ocorreu devido ao alambique apresentar em sua conformação uma coluna com dois pratos concentradores e o deflegmador, que foi regulado para operar a 75° C durante as destilações até o momento do corte entre as frações “coração” e “cauda”. Conforme esperado, o DAS proveniente do flegma com 50% de etanol apresentou a maior graduação alcoólica.

Com exceção dos álcoois superiores, todos os DAS apresentaram composição química de compostos voláteis e de contaminantes dentro das especificações da IN 13. Quanto aos álcoois superiores, os DAS provenientes dos flegmas com 30% e 40% de etanol apresentaram-se ligeiramente acima do máximo permitido pela legislação (360 mg/100mL de álcool anidro). O DAS proveniente do flegma com 50% de etanol apresentou concentração de álcoois superiores dentro do limite estabelecido pela legislação. O álcool isoamílico correspondeu a 70% do teor de álcoois superiores dos destilados.

Quanto ao álcool metílico, os DAS não apresentaram diferença estatística entre os resultados, os quais foram muito abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação, mostrando que o processo de redestilação com cortes de frações ajuda a reduzir o teor do contaminante, devido a ser um composto de “cabeça”.

Para acidez volátil, álcool propílico, álcool isoamílico, álcoois superiores e coeficiente de congêneres a análise estatística apontou diferença entre os resultados obtidos para os DAS provenientes dos flegmas nas diferentes concentrações de etanol. No entanto, considerando cada componente, os valores foram próximos entre si para todos eles (Figura 22).

O teor de carbamato de etila ficou abaixo do limite de detecção. Trabalhos da literatura indicam que a metodologia da dupla destilação pode reduzir a concentração de carbamato de etila de destilados. Riffkin et al (1989) observaram que apenas 1% do carbamato de etila formado na primeira destilação destilou para o *whisky* produzido pela segunda destilação. A fração “cauda” acumulou 15% do carbamato de etila e a vinhaça reteve 84% do carbamato de etila presente na segunda destilação. Nagato et al (2000) encontraram uma concentração média de 317 µg/L de carbamato de etila em 13 amostras de cachaças comerciais, no entanto observaram que as amostras com as menores concentrações de carbamato de etila (38 a 48 µg/L) eram cachaças duplamente destiladas. Galinaro & Franco (2011) observaram que a redestilação proporcionou redução de até 92,5% da concentração de carbamato de etila de 15 amostras de aguardentes comerciais.

Alcarde et al. (2012), estudando o efeito da dupla destilação na redução da concentração de carbamato de etila em aguardente de cana, observaram que apenas 3% do carbamato de etila total acumulou-se na aguardente bidestilada. Na segunda destilação, as concentrações de cobre e de carbamato de etila aumentaram com o decorrer do processo, no entanto, em função do ponto de corte entre as frações “coração” e “cauda” (60% de etanol v/v), a dupla destilação promoveu redução de 97% da concentração de carbamato de etila na aguardente. Em outro estudo, Alcarde et al. (2012) relataram reduções deste contaminante da aguardente de cana variando entre 94% e 98,5% dependendo da proporção de refluxo durante a segunda destilação em diferentes tipos de alambiques.

O DAS destinado à elaboração da aguardente bidestilada apresentou-se em conformidade com relação a todos os parâmetros estabelecidos pelo PIQ para aguardente de cana-de-açúcar. Comparativamente aos DAS das aguardentes redestiladas, o DAS da aguardente bidestilada apresentou maiores concentrações de ácidos orgânicos voláteis, aldeídos, metanol, propanol, n-butanol e cobre. Por outro lado, apresentou menores concentrações de ésteres, isobutanol, álcool isoamílico e álcoois superiores e menor coeficiente de congêneres.

Tabela 8 - Média e desvio-padrão dos componentes químicos dos destilados alcoólicos simples (DAS) que originaram as aguardentes redestiladas e bidestilada

Itens analisados / Amostras	DAS (flegma 30%)	DAS (flegma 40%)	DAS (flegma 50%)	DAS Bidestilada	IN 13
Grau alcoólico real a 20°C ¹	75,04±2,72 ^b	77,41±1,13 ^b	81,39±1,24 ^a	69,26	54-70
Acidez volátil em ácido acético ²	6,75±0,21 ^{ab}	6,81±0,10 ^a	6,38±0,37 ^b	11,54	<150
Aldeídos em aldeído acético ²	10,75±0,69 ^a	9,53±2,43 ^a	11,19±1,45 ^a	14,90	<30
Ésteres em acetato de etila ²	15,44±2,94 ^a	20,24±2,82 ^a	18,57±3,29 ^a	14,39	<200
Álcool metílico ²	1,08±1,32 ^a	0,09±0,19 ^a	0,55±1,22 ^a	8,17	<20
Álcool sec-butanol ²	0,97±0,02 ^a	1,01±0,01 ^a	0,99±0,01 ^a	0,93	<10
Álcool propílico ²	59,55±0,68 ^{ab}	60,27±0,69 ^a	58,96±0,74 ^b	74,21	
Álcool iso-butílico ²	51,01±0,86 ^a	52,17±0,68 ^a	51,50±0,78 ^a	46,07	
Álcool n-butílico ²	0,76±0,01 ^a	0,76±0,01 ^a	0,74±0,02 ^a	1,51	<3
Álcool iso-amílico ²	255,28±5,64 ^{ab}	259,13±4,31 ^a	248,02±6,03 ^b	166,66	
Álcoois superiores ²	365,84±7,13 ^{ab}	371,57±5,61 ^a	358,48±7,51 ^b	286,95	<360
Furfural ²	nd ^a	nd ^a	nd ^a	0,02	<5
Coeficiente de congêneres ²	398,78±6,27 ^b	408,16±3,42 ^a	394,61±5,89 ^b	327,80	200-650
Cobre ³	0,42 ^a	0,37 ^a	0,39 ^a	0,62	<5
Carbamato de etila ⁴	nd ^a	nd ^a	nd ^a	5,42	<210

¹ %(v/v) a 20°C, ²(mg/100mL álcool anidro), ³(mg/L), ⁴(µg/L), nd = não detectado, médias com letras iguais na linha não diferem entre si.

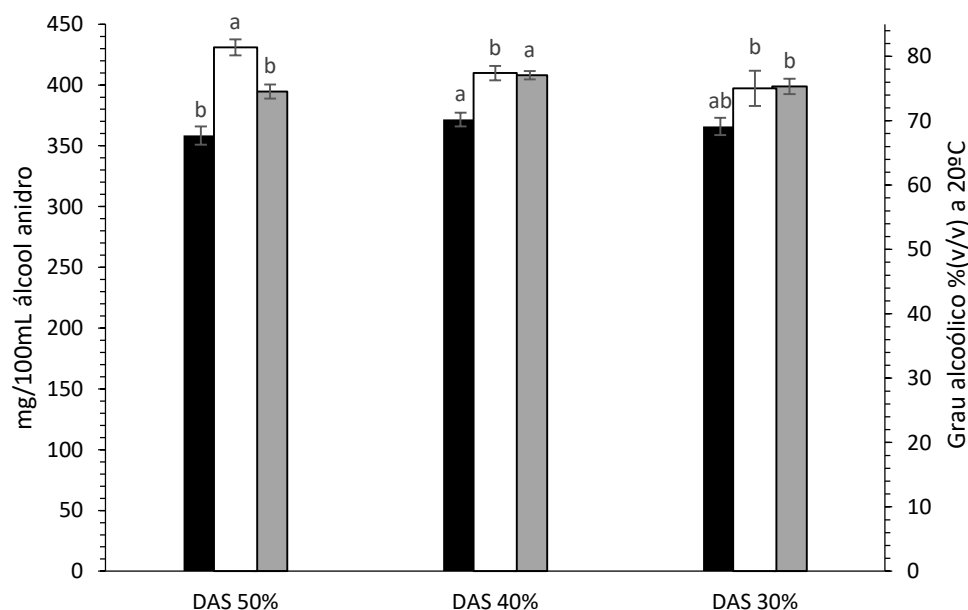


Figura 22 - Principais características dos Destilados Alcoólicos Simples produzidos por redestilação

(preto) álcoois superiores em mg/100mL álcool anidro, (cinza) congêneres totais em mg/100mL álcool anidro, (branco) grau alcoólico em %(v/v) a 20°C, letras iguais não diferem entre si

5.2.2 Aguardentes de caldo e de xarope de cana

A Tabela 9 apresenta a composição química dos destilados alcoólicos simples que originaram as aguardentes de caldo de cana e de xarope de cana. O DAS destinado à elaboração da aguardente de xarope apresentou-se em conformidade com relação a todos os parâmetros estabelecidos pelo PIQ para aguardente de cana-de-açúcar. O DAS destinado à elaboração da aguardente de caldo apresentou teor de álcoois superiores ligeiramente acima do máximo permitido pela legislação.

O DAS para a aguardente de caldo apresentou maiores concentrações de etanol, álcool iso-butílico e álcool isoamílico, e, conseqüentemente, maior teor de álcoois superiores e do coeficiente de congêneres. O DAS para a aguardente de xarope apresentou maior acidez volátil e maiores concentrações de aldeídos, ésteres, álcool propílico e furfural. Quanto aos contaminantes químicos, o DAS para a aguardente de caldo apresentou maiores

concentrações de sec-butanol e de carbamato de etila. O DAS para a aguardente de xarope apresentou maiores concentrações de álcool n-butílico e cobre. No entanto, apresentou menor concentração de carbamato de etila, provavelmente pelo fato do xarope passar por tratamento térmico, o que diminuiu sua carga bacteriana contaminante.

Tabela 9 - Composição química dos destilados alcoólicos simples provenientes de mosto de caldo de cana e de xarope

Ítems analisados / Amostras	DAS caldo	DAS xarope	IN 13
Grau alcoólico real ¹	64,91 ^a	62,46 ^b	54-70
Acidez volátil em ácido acético ²	12,79 ^b	15,70 ^a	<150
Aldeídos em aldeído acético ²	15,81 ^b	24,05 ^a	<30
Ésteres em acetato de etila ²	23,07 ^b	29,27 ^a	<200
Álcool metílico ²	2,79 ^a	2,84 ^a	<20
Álcool sec-butanol ²	0,19 ^a	nd ^b	<10
Álcool propílico ²	40,25 ^b	72,42 ^a	
Álcool iso-butílico ²	84,35 ^a	37,56 ^b	
Álcool n-butílico ²	0,37 ^b	1,58 ^a	<3
Álcool iso-amílico ²	239,84 ^a	168,47 ^b	
Álcoois superiores ²	364,45 ^a	278,45 ^b	<360
Furfural ²	0,81 ^b	0,94 ^a	<5
Coeficiente de congêneres ²	416,93 ^a	348,41 ^b	200-650
Cobre ³	1,36 ^b	2,57 ^a	<5
Carbamato de etila ⁴	42,85 ^a	10,02 ^b	<210

¹%(v/v) a 20°C, ²(mg/100mL álcool anidro), ³(mg/L), ⁴(µg/L), nd = não detectado, médias com letras iguais na linha não diferem entre si.

Comparativamente aos DAS das aguardentes redestiladas, o DAS da aguardente de caldo apresentou maiores concentrações de ácidos orgânicos voláteis, aldeídos, ésteres, metanol, isobutanol, furfural e carbamato de etila. Por outro lado, apresentou menores concentrações de sec-butanol, propanol e n-butanol. Os teores de álcool isoamílico, álcoois superiores e de coeficiente de congêneres foram semelhantes entre os DAS da aguardente de caldo e das redestiladas.

Já o DAS da aguardente de xarope apresentou maiores concentrações de ácidos orgânicos voláteis, aldeídos, ésteres, metanol, propanol, n-butanol, furfural e carbamato de etila que o DAS das aguardentes redestiladas. Por outro lado, apresentou menores concentrações de sec-butanol, iso-butanol, álcool isoamílico, álcoois superiores e coeficiente de congêneres.

Estes resultados mostram que a redestilação contribui para a diminuição da concentração dos componentes de “cabeça”, notadamente aldeídos, ésteres e metanol, dos componentes de “cauda”, notadamente ácido acético e furfural, e dos contaminantes, especialmente o carbamato de etila.

5.3 Rendimento das redestilações

A Tabela 10 apresenta os volumes de DAS e de aguardentes a 40% de etanol (v/v) obtidos nas destilações dos flegmas a 30%, 40% e 50% de etanol, bem como o rendimento das redestilações para obtenção dos destilados. A redestilação do flegma a 50% de etanol foi a que proporcionou a maior separação do álcool na aguardente produzida. A redestilação do flegma a 30% de etanol, teor mais tradicionalmente usado em redestilações, apresentou a menor separação do álcool na aguardente.

Tabela 10 - Volumes de destilados obtidos nas destilações dos flegmas a 30%, 40% e 50% de etanol, bem como o rendimento das redestilações para obtenção das aguardentes

Tratamento	Litros de DAS	Litros de aguardente a 40% (v/v)	Rendimento das redestilações (%) ¹
DAS 30%	378,00	709,13	94,55 ^c
DAS 40%	502,83	973,10	97,31 ^b
DAS 50%	613,05	1247,40	99,00 ^a

¹Separação do etanol do flegma na aguardente.

6 CONCLUSÃO

O presente experimento mostrou que o teor alcoólico do flegma (30, 40 e 50% em etanol) não influenciou a qualidade química dos destilados alcoólicos simples destinados a elaboração da aguardente de cana. Nas condições da presente pesquisa, a redestilação do flegma a 50% de etanol foi a que proporcionou o maior rendimento em álcool na aguardente produzida.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da estatística não ter mostrado diferença significativa na qualidade química dos destilados, uma análise sensorial pode trazer informações mais precisas sobre a influência da composição química do destilado na percepção organoléptica da bebida. Esta análise será executada para complementar os resultados da presente pesquisa.

REFÊRENCIAS

ALCARDE, A.R. **Cachaça: Ciência, Tecnologia e Arte**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. 96p.

ALCARDE, A.R.; MONTEIRO, B.M.S.; BELLUCO, A.E.S. Composição química de aguardentes de cana-de-açúcar fermentadas por diferentes cepas da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.8, p.1612-1618, 2012.

ALCARDE, A.R.; SOUZA, P.A.; BELLUCO, A.E.S. Aspectos da composição química de aguardente de cana-de-açúcar produzida por metodologias de dupla destilação em alambique retificador. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.31, n.2, p.355-360, abr./jun. 2011.

ALCARDE, A.R.; SOUZA, P.A.; BOSQUEIRO, A.C.; BELLUCO, A.E.S. Chemical profile of sugar cane spirit produced by double distillation methodologies in simple still. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 3, p. 499-506, jul. /set. 2009.

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

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Análisis de Vinos y Mostos**. Zaragoza, Acribia, 1976. 160p

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30 de junho de 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Instrução Normativa n. 58, de 19 de dezembro de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, 19 de dezembro de 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Instrução normativa n. 27, de 15 de maio de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, 15 de maio de 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Instrução Normativa n. 27, de 13 de setembro de 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 de setembro de 2012.

FRANCO, A. C.; ROTA, M. B.; FARIA, J. B. The redistillation and your influence in sensory quality. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.20, n.2, p. 331-334, abr./jun. 2009.

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

LANÇAS, F.M. **Cromatografia Líquida**. Campinas: Editora Átomo, 2009. 382p.

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

LIMA, U.A. **Aguardente: fabricação em pequenas destilarias**. Piracicaba: FEALQ, 1999. 187p.

MOREIRA, R.F.A.; NETO, C.C.; de MARIA, C.A.B. A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.9, p.1819-1826, 2012.

NAGATO, L.A.F.; SILVA, O.A.; YONAMINE, M.; PENTEADO, M.V.C. Quantitation of ethyl carbamate (EC) by gas chromatography and mass spectrometric detection in distilled spirits. **Alimentaria**, Madrid, v. 37, n. 311, p. 31-36, 2000

NIKFARDJAM, M.P.; MAIER, D. Development of a headspace trap HRGC/MS method for the assessment of the relevance of certain aroma compounds on the sensorial characteristics of commercial apple juice. **Food Chemistry**, Amsterdã, v.126, p1926-1933, 2011

NÓBREGA, I.C.C. Análise dos compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do "headspace" e cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** Campinas, v..23 n.2, p.210-216,2003.

NOVAES, F.V.; OLIVEIRA, E.R.; STUPIELO, J.P. **I curso de extensão em tecnologia de aguardente de cana (apontamentos)**. Piracicaba: Departamento de tecnologia Rural/ ESALQ/USP, 1974. 104p.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C.M.; LOPES, J.J.C.; BORGES, M.T.M.R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, n.1, p.193-199, 2008.

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. Whiskies. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Ed.) **Fermented beverage production**. 2nd ed. New York, USA: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. cap.11, p.239-262.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C.H. **Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais**: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba: FEALQ, 2002. 309p.

RIFFKIN, H.L.; WILSON, R.; HOWIE, D.; MULLER, S.B. Ethyl carbamate formation in the production of pot still whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v.95, p.115-119, 1989.

SOUZA, L.M.; ALCARDE, A.R.; LIMA, F.V.; BORTOLETTO, A.M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba: ESALQ, 2013. 72p.

VILELA, F.J.; CARDOSO, M.G.; MASSON, J.; DOS ANJOS, J.P. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do sul de minas gerais e de suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v.31, n.4, p.1089-1094, 2007.