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

**Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do
processo de dupla destilação em alambique simples**

Angelo Cesar Bosqueiro

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

**Piracicaba
2010**

Angelo Cesar Bosqueiro
Engenheiro Agrônomo

**Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de
dupla destilação em alambique simples**

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

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

**Piracicaba
2010**

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

Bosqueiro, Angelo Cesar

Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples / Angelo Cesar Bosqueiro. - - Piracicaba, 2010.
83 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.
Bibliografia.

1. Aguardente - Composição 2. Cachaça - Qualidade 3. Cana-de-açúcar 4. Destilação
Título

CDD 663.53
B744c

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

**Aos meus pais, Geraldo e Romilda,
pelo amor, apoio e dedicação**

MINHA HOMENAGEM

**A minha amada Larissa pelo amor,
carinho, compreensão, respeito e
cumplicidade**

OFEREÇO E DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, razão de todas as minhas realizações, que me ajuda e ilumina em todos os momentos da minha vida.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, pelos conhecimentos e oportunidades oferecidas na graduação e pós-graduação.

Ao Professor Dr. André Ricardo Alcarde, pela orientação, ensinamentos, confiança, amizade e oportunidade de realização desta importante etapa em minha vida profissional.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, pelo convívio, ensinamentos e a oportunidade de realização do curso de mestrado.

A todos os funcionários do laboratório de Açúcar e Alcool, pelos muitos auxílios nos experimentos e análises.

Aos colegas do Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelo convívio e amizade durante a realização do curso.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se. Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	17
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Importância econômica e social	21
2.2 Definição e padrões de qualidade da aguardente de cana e da cachaça	23
2.3 Processo de produção da aguardente de cana e da cachaça.....	27
2.3.1 Produção da cana de açúcar.....	29
2.3.2 Obtenção do caldo de cana de açúcar e preparo do mosto.....	29
2.3.3 Fermentação do mosto.....	30
2.3.4 Destilação do vinho	32
2.3.5 Armazenamento e envelhecimento	34
2.4 Etanol e compostos secundários.....	36
2.4.1 Ácidos orgânicos	37
2.4.2 Aldeídos	38
2.4.3 Álcoois Superiores	39
2.4.4 Ésteres	40
2.4.5 Metanol.....	41
2.4.6 Carbamato de etila	41
2.4.7 Partição dos compostos secundários.....	42
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	47
3.1 Matéria prima e preparo do mosto	47
3.2 Condução da fermentação	48
3.3 Destilação do vinho	48
3.4 Obtenção da aguardente testemunha	50
3.5 Análises químicas dos destilados.....	50
3.6 Análise estatística	51

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Análises do caldo e vinho de cana-de-açúcar	53
4.2 Cinética da primeira destilação	53
4.3 Cinética da segunda destilação	59
4.4 Composição química da aguardente testemunha, do <i>low wines</i> e das frações “cabeça”, “coração” e “cauda” da aguardente duplamente destilada	66
5 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	73
ANEXOS	79

RESUMO

Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples

A cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil e vem ganhando espaço no mercado devido aos esforços do setor produtivo e também a ações governamentais. A produção de brasileira de cachaça é estimada em 1,7 bilhão de litros, sendo que cerca de 400 milhões são produzidas em alambiques. A cadeia produtiva não é tecnologicamente homogênea, havendo necessidade do desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar e controlar a qualidade e a padronização da bebida. O objetivo do trabalho foi avaliar as curvas de volatilização dos principais compostos presentes em aguardente de cana, ao longo de um processo de dupla destilação, realizado em alambique simples, e quantificar a formação e recuperação de compostos voláteis típicos das frações “cabeça”, “coração” e “cauda” do destilado final, utilizando a metodologia da produção de *whisky*. Foram estudadas as curvas de volatilização dos componentes químicos do destilado ao longo da primeira e da segunda destilação, além da composição química das frações “cabeça”, “coração” (aguardente) e “cauda” produzidas durante o processo, seguindo as metodologias e critérios da legislação vigente no Brasil. Os resultados mostraram que a dupla destilação, baseada na metodologia utilizada para a produção de *whisky*, proporcionou a melhoria da qualidade química da aguardente de cana-de-açúcar, através da redução nos teores de cobre, acidez volátil, aldeídos e metanol, comparativamente à aguardente testemunha (monodestilada). As curvas de volatilização dos compostos químicos ao longo da destilação da aguardente duplamente destilada mostraram concentrações típicas dos componentes voláteis da fração “cabeça” (aldeídos, ésteres e metanol) e da fração “cauda” (acidez volátil e furfural).

Palavras-chave: Cachaça; Compostos secundários; Qualidade; *Whisky*

ABSTRACT

Chemical composition of sugar cane sugar spirit during the process of double distillation in pot still

The cachaça is the second most consumed beverage in Brazil and it has been gaining market share due to the efforts of the productive sector as well as governmental actions. The production of Brazilian cachaça is estimated at 1.7 billion liters, of which about 400 million are produced in stills. Production chain is not technologically homogeneous and there is need to develop technologies to improve and control the quality and standardization. The objective of this study was to evaluate the volatilization curves of the main compounds present in sugar cane spirits, during a process of double distillation carried out in pot still according the methodology for the production of whisky, and quantify the formation and recovery of volatile fractions of the typical "head", "heart" and "tail" of the final distillate. We studied the curves of volatilization of the chemical components of the distillate along the first and second distillation, and the chemical composition of fractions "head", "heart" (spirit) and "tail" produced during the process, following the methodologies and criteria of the current legislation in Brazil. The results showed that the double distillation, based on the methodology used for the production of whisky, enabled to improve the chemical quality of the sugar cane spirit by reducing the concentrations of copper, volatile acidity, aldehydes and methanol, when compared to the control spirit (single distilled). The volatilization curves of chemical compounds along the distillation of double distilled spirits showed concentrations typical of the volatile fraction of the "head" fraction (aldehydes, esters and methanol) and the "tail" fraction (volatile acid and furfural).

Keywords: Cachaça; Secondary compounds; Quality; Whisky

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais países importadores de cachaça e aguardente em valor	22
Figura 2 - Ranking mundial de consumo de destilados	23
Figura 3 - Fluxograma de produção de aguardente e cachaça	28
Figura 4 - Esquema do processo de fermentação.....	32
Figura 5 - Esquema detalhado do alambique simples.....	49
Figura 6 - Curva de volatilização do etanol durante a primeira destilação	56
Figura 7 - Curva de volatilização dos ácidos voláteis durante a primeira destilação	57
Figura 8 - Curva de volatilização dos aldeídos durante a primeira destilação.....	57
Figura 9 - Curva de volatilização dos ésteres durante a primeira destilação	58
Figura 10 - Curva de volatilização do metanol durante a primeira destilação	58
Figura 11 - Curva de volatilização dos álcoois superiores durante a primeira destilação.....	59
Figura 12 - Curva de volatilização dos congêneres durante a primeira destilação.....	59
Figura 13 - Curva de volatilização do etanol durante a dupla destilação	62
Figura 14 - Curva de volatilização dos ácidos voláteis durante a dupla destilação	63
Figura 15 - Curva de volatilização dos aldeídos durante a dupla destilação.....	63
Figura 16 - Curva de volatilização dos ésteres durante a dupla destilação.....	64
Figura 17 - Curva de volatilização do metanol durante a dupla destilação	64
Figura 18 - Curva de volatilização dos álcoois superiores durante a dupla destilação..	65
Figura 19 - Curva de volatilização dos congêneres durante a dupla destilação	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e requisitos de qualidade da aguardente de cana-de-açúcar, estabelecidas pela legislação brasileira.....	24
Tabela 2 - Composição máxima permitida de contaminantes na aguardente de cana-de-açúcar, estabelecidas pela legislação brasileira.....	24
Tabela 3 - Concentração máxima de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em cachaça para o sistema de qualidade selo paulista	25
Tabela 4 - Composição físico-química média e desvio padrão dos componentes das aguardentes analisadas	26
Tabela 5 - Temperatura de ebulição em estado puro de alguns componentes da cachaça	44
Tabela 6 - Média dos resultados das análises tecnológicas do caldo de cana-de-açúcar	53
Tabela 7 - Média dos resultados das análises dos vinhos de cana-de-açúcar	53
Tabela 8 - Concentração dos componentes voláteis nas frações do destilado durante a primeira destilação	54
Tabela 9 - Concentração dos componentes voláteis nas frações do destilado durante a segunda destilação.....	60
Tabela 10 - Composição química da aguardente testemunha, do low wines, das frações “cabeça” e “cauda” e da aguardente (“coração”) obtida pela dupla destilação no alambique simples, seguindo a metodologia de destilação utilizada para a produção de whisky (PIGGOTT, 2003)	66

1 INTRODUÇÃO

A produção brasileira de cachaça é estimada em 1,7 bilhão de litros, sendo que cerca de 400 milhões são produzidos em alambiques, principalmente em Minas Gerais, que responde por aproximadamente 50% da produção da cachaça de alambique produzida no país. A maior parte da cachaça é produzida industrialmente, através de colunas de destilação, sendo os estados de São Paulo, Ceará e Pernambuco, os maiores produtores. (MAIA; CAMPELO, 2005).

Existe a necessidade do desenvolvimento da cadeia produtiva como um todo, pois, apesar de toda a importância econômica e tradição ligados a produção de cachaça, a cadeia produtiva não é tecnologicamente homogênea, havendo a busca do desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar e controlar a qualidade e a padronização da bebida. A cachaça precisa atender padrões internacionais de qualidade para que seja aceita no mercado externo, gerando assim a abertura do mercado de exportação, que só será possível com o aprimoramento da qualidade e da padronização da cachaça. Além disso, proporcionaria aceitação no mercado interno pelas classes de maior poder aquisitivo, as quais exigem bebida de boa qualidade (MIRANDA et al., 2007).

Diferentemente do destilado *whisky*, que tem metodologia e equipamento de produção padronizado, para cachaça e aguardente, os pontos de corte entre as frações “cabeça”, “coração” e “cauda” do destilado ainda não estão devidamente estabelecidos na literatura. Mesmo porque esses parâmetros variam em função da construção e geometria de cada alambique e do grau alcoólico inicial do líquido a ser destilado. Assim, revestem-se de importância pesquisas cujo objetivo é a produção de aguardente por dupla destilação em alambique e o estudo da variação da composição química do destilado ao longo das destilações, visando identificar as frações “cabeça”, “coração” e “cauda”, para produzir aguardentes padronizadas e de qualidade química e sensorial.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar as curvas de volatilização dos principais compostos presentes em aguardente de cana, ao longo de um processo de dupla destilação, realizado em alambique simples, e quantificar a formação e recuperação de compostos voláteis típicos das frações “cabeça”, “coração”

e “cauda” do destilado final.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância econômica e social

A história da cachaça se confunde com a própria história do Brasil, sendo a primeira bebida destilada produzida na América Latina, descoberta entre os anos 1534 e 1549, durante o processo de produção do açúcar, surgindo então a aguardente de cana genuinamente brasileira, denominada cachaça (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS – ABRABE, 2008).

Segundo o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - Sebrae (2001), antigamente a cachaça era sinônimo de porco, ou cachaço, e era usada para amolecer a carne. Assim a palavra porco (cachaço) passou a ter o mesmo significado que a palavra cachaça (aguardente). Os portugueses construíram os primeiros alambiques nas colônias, incentivados pela necessidade de substituir a já consagrada bagaceira, a aguardente de bagaço de uva. Dessa forma, descobriram uma bebida que substituíra a bagaceira e usava a cana de açúcar como matéria-prima, que era de fácil cultiva nas regiões tropicais.

Atualmente a cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, estimando-se em cerca de 1,3 bilhão de litros por ano. (SEBRAE, 2001). Para a Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos – Apex-Brasil (SILVEIRA, 2007), existem cerca de 30 mil produtores de cachaça no país, os quais produzem mais de 5 mil marcas e faturam aproximadamente US\$ 600 milhões ao ano. O setor emprega diretamente 450 mil pessoas e cerca de 1,3 milhão em toda a cadeia produtiva. O estado de São Paulo é o maior produtor com 44% do total da produção brasileira, seguido por Pernambuco e Ceará, ambos com 12% cada, Minas Gerais, com 8% e Paraíba, também com 8%.

A cachaça foi uma das categorias que mais investiram em controle de qualidade e marketing para mudar de status, prospectar o mercado internacional, e sepultar de vez o preconceito que ameaçava a bebida. As empresas tornaram as garrafas e os rótulos mais sofisticados, detalhes que surtiram efeito na estratégia de internacionalização do produto. Apesar de incipiente, as exportações representaram

cerca de 1% da produção em 2002, mas crescem em média 10% ao ano (ABRABE, 2008). Na Figura 1 são mostrados os principais países importadores de cachaça e aguardente.

Figura 1 – Principais países importadores de cachaça e aguardente em valor. Fonte: Abrabe (2008)

Segundo Silveira (2007) a aguardente de cana e a cachaça são as bebidas destiladas mais consumidas no Brasil. Dentre as bebidas alcoólicas, fica atrás somente da cerveja. Dentre os destilados do mundo, ocupam o terceiro lugar, atrás da vodca e do soju, destilado coreano feito do arroz e da batata doce, bebida em toda Ásia (Figura 2).

Figura 2 – Ranking mundial de consumo de destilados. Adaptado de http://www.acucaritamaratati.com.br/textos/cachaca_acucar.htm

2.2 Definição e padrões de qualidade da aguardente de cana e da cachaça

Aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v) a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005a).

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% (v/v) e inferior a 70% (v/v) a 20°C (BRASIL, 2005a).

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% (v/v) a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar e com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2009).

A aguardente de cana e a cachaça estão submetidas à legislação nacional (BRASIL, 2005a), de responsabilidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e estabelece a composição química, os requisitos de qualidade

e a concentração máxima permitida de contaminantes dessas bebidas (Tabelas 1 e 2). Esses padrões e seus respectivos limites têm a finalidade de moderar a influência de cada um desses componentes na proteção à saúde pública e na qualidade da bebida, não significando, entretanto, que a cachaça que ali se enquadre possa ser considerada um produto de qualidade sensorial superior.

Tabela 1 – Composição química e requisitos de qualidade da aguardente de cana-de-açúcar, estabelecidas pela legislação brasileira

COMPONENTE	UNIDADE	LIMITE	
		mínimo	máximo
Acidez volátil, em ácido acético	mg / 100 mL álcool anidro	-	150
Ésteres, em acetato de etila	mg / 100 mL álcool anidro	-	200
Aldeídos, em aldeído acético	mg / 100 mL álcool anidro	-	30
Furfural + Hidroximetilfurfural	mg / 100 mL álcool anidro	-	5
Álcoois superiores *	mg / 100 mL álcool anidro	-	360
Congêneres **	mg / 100 mL álcool anidro	200	650
Açúcares	g / L	-	30,0

Fonte: Ministério da Agricultura e Abastecimento (2005).

* **Álcoois superiores** = soma dos álcoois isobutílico (2-metil-propanol), isoamílicos (2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol) e n-propílico (1-propanol).

** **Congêneres** = soma da acidez volátil, aldeídos, ésteres totais, furfural + hidroximetilfurfural e álcoois superiores.

Tabela 2 – Composição máxima permitida de contaminantes na aguardente de cana-de-açúcar, estabelecidas pela legislação brasileira

CONTAMINANTE	UNIDADE	LIMITE MÁXIMO
Álcool metílico	mg / 100 mL álcool anidro	20
Carbamato de etila *	µg / L da bebida	150
Acroleína (2-propenal)	mg / 100 mL álcool anidro	5
Álcool sec-butílico (2-butanol)	mg / 100 mL álcool anidro	10
Álcool n-butílico (1-butanol)	mg / 100 mL álcool anidro	3
Cobre	mg / L da bebida	5
Chumbo	µg / L da bebida	200
Arsênio	µg / L da bebida	100

Fonte: Brasil (2005a).

*entra em vigor a partir de julho de 2010.

Recentemente o sistema de qualidade de produtos agrícolas, pecuários e agroindustriais do Estado de São Paulo definiu a norma de padrões mínimos de qualidade para cachaça como base para a certificação do produto pelo selo paulista (Tabela 3). Por essa norma, cachaça paulista é o produto resultante da destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares. Ainda, para essa cachaça poder agregar a denominação “envelhecida”, deve ser envelhecida por no mínimo 18 meses em tonéis de madeira (SÃO PAULO, 2006).

Tabela 3 – Concentração máxima de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em cachaça para o sistema de qualidade selo paulista

Acidez volátil	máx. 80mg/100mL álcool anidro
Ésteres totais	máx. 100mg/100mL álcool anidro
Aldeídos totais	máx. 30mg/100mL álcool anidro
Furfural	máx. 2,0mg/100mL álcool anidro
Álcoois superiores	máx. 280mg/100mL álcool anidro
Congêneres	máx. 200mg/100mL álcool anidro
Cobre	máx. 2,0mg/L
Carbamato de etila	máx. 150µg/L
Ferro	máx. 250µg/L
Metanol	máx. 20mg/100mL álcool anidro
Açúcar	Ausente
Ácroleína	máx. 5mg/100mL álcool anidro
Arsênio	máx. 100µg/L
Chumbo	máx. 200µg/L
Álcool sec-butílico	máx. 10mg/100mL álcool anidro
Álcool n-butílico	máx. 3mg/100mL álcool anidro

Fonte: São Paulo (2006).

Miranda et al. (2007) analisaram quimicamente 100 amostras de cachaça e aguardentes comerciais e verificaram expressiva variação na sua composição. Segundo os autores essas variações residiram principalmente na concentração dos congêneres, produtos secundários responsáveis pelo aroma e sabor do produto. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos por Miranda et al. (2007), que verificaram que, tanto a cachaça como a aguardente de cana, apresentaram relevante variação na composição química entre as marcas comerciais.

Vargas e Glória (1995) observaram que 65% de um total de 511 amostras de aguardente, oriundas do estado de Minas Gerais, não atenderam aos padrões estabelecidos na legislação nacional. Segundo Vargas e Glória (1995) os parâmetros associados ao não atendimento aos padrões oficiais de identidade e qualidade da bebida foram acidez volátil, cobre, ésteres e álcoois superiores. Stupiello (1992) constatou que os componentes que mais apresentavam variação entre as aguardentes produzidas no Brasil foram: o teor alcoólico e a concentração dos congêneres. De forma similar, na pesquisa conduzida por Miranda et al. (2007) os componentes relacionados ao não atendimento aos padrões legais de identidade e qualidade da aguardente foram álcoois superiores, aldeídos e cobre, seguidos por grau alcoólico, acidez volátil, teor de congêneres e ésteres. Com exceção do grau alcoólico, estes mesmos parâmetros foram os que apresentaram maior variabilidade de concentração entre as aguardentes analisadas (Tabela 4).

Tabela 4 – Composição físico-química média e desvio padrão dos componentes das aguardentes analisadas

Componentes	Unidades	Valor Máximo	Valor Mínimo	Média ± Desv. Padrão
Grau alcoólico	% v/v 20°C	50,29	34,24	40,23 ± 2,54
Acidez total	mg ác. acético/100mL etanol 100%	255,02	7,27	59,10 ± 54,40
Acidez volátil	mg ác. acético/100mL etanol 100%	247,74	6,06	55,82 ± 52,37
Acidez fixa	mg ác. acético/100mL etanol 100%	43,49	0,24	4,53 ± 5,16
Cobre	mg/L	12,25	0,00	2,57 ± 2,57
Furfural	mg/100mL etanol 100%	1,28	0,00	0,11 ± 0,20
Aldeídos	mg aldeído acet./100mL etanol 100%	82,47	2,77	19,78 ± 12,56
Acetona	mg/100mL etanol 100%	2,07	0,00	1,06 ± 0,50
Ésteres	mg ac. de etila/100mL etanol 100%	418,85	0,97	46,27 ± 67,54
Metanol	mg/100mL etanol 100%	37,75	0,00	8,53 ± 6,95
n-Propanol	mg/100mL etanol 100%	290,31	18,76	59,29 ± 37,27
i-Butanol	mg/100mL etanol 100%	95,05	16,40	53,31 ± 14,97
n-Butanol	mg/100mL etanol 100%	2,02	0,00	0,16 ± 0,43
i-Amílico	mg/100mL etanol 100%	323,39	49,71	165,74 ± 42,37
Álc. superiores	mg/100mL etanol 100%	443,35	152,46	278,49 ± 52,73
Congêneres	mg/100mL etanol 100%	836,37	180,48	400,46 ± 121,88

Fonte: Miranda et al. (2007)

Apesar dos obstáculos citados pelos produtores e pelos comerciantes como entraves à exportação de cachaça serem a taxaço nos mercados americano e europeu, a falta de marketing e de uma rede de distribuição adequada (FRANCO, 2002), na verdade os gargalos do processo de aceitação da cachaça no mercado exterior e pelas classes mais exigentes da população brasileira são a má qualidade e a falta de padronização da bebida produzida. Sua composição química muitas vezes não está adequada aos padrões internacionais de qualidade exigidos para bebidas destiladas.

2.3 Processo de produção da aguardente de cana e da cachaça

O processo de produção da aguardente ou da cachaça envolve a extração do caldo da cana-de-açúcar em moendas, passando em seguida por uma etapa de purificação antes de ser enviado às dornas para fermentação. Após a fermentação, o mosto fermentado (vinho) é destilado em alambiques ou em colunas de destilação, podendo ser, em seguida, maturado em tonéis de madeira. Vários aspectos relevantes relacionados ao processo de produção da aguardente já estão descritos na literatura, por exemplo, a importância da qualidade da matéria-prima, da assepsia na fermentação e do controle do processo de destilação. A Figura 3 mostra o fluxograma do processo de produção de aguardente e cachaça.

Figura 3 – Fluxograma de produção de aguardente e cachaça. Adaptado de Vilela (2005)

2.3.1 Produção da cana de açúcar

A construção da qualidade e produção de cachaça de qualidade se inicia com a escolha da variedade de cana utilizada, de mudas sadias para implantação do canavial, do tipo de solo e de procedimentos adequados de adubação. O tempo máximo entre a colheita e a moagem deve ser de 48 horas. O ideal é que seja colhido apenas o necessário para o processamento do dia. Outro ponto importante é que a colheita deve ser feita sem a queima da palha, preservando as características naturais da cana-de-açúcar, melhorando a fermentação natural do caldo (SORATTO, 2007).

2.3.2 Obtenção do caldo de cana de açúcar e preparo do mosto

O caldo de cana pode ser definido como uma solução diluída e impura de sacarose, contendo cerca de 80% de água e 20% de sólidos solúveis (açúcares e não-açúcares orgânicos e inorgânicos). Entre os açúcares, a sacarose é o mais importante, com teor em torno de 18% no caldo. Já glicose e frutose variam dependendo do estágio de maturação da cana, ficando em torno de 0,4 para a glicose e 0,1%, para frutose. Os componentes não-açúcares orgânicos são: proteínas; gorduras e ceras; pectinas; ácidos livres e combinados (málico, succínico, aconítico, oxálico, fumárico, etc.) e matérias corantes (clorofila, antocianina e sacaretina). Já os não-açúcares inorgânicos são as cinzas: sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, enxofre, ferro, alumínio, cloro, etc. Esses componentes inorgânicos são essenciais para a nutrição das leveduras durante a fermentação (NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2005).

A área de recebimento e estocagem da cana colhida deve ter superfície não contaminante e ser mantida limpa, protegida do sol e da chuva. A área de moagem deve ser obrigatoriamente coberta e com piso, melhorando assim as condições de segurança e limpeza. Nas moendas, a principal preocupação deve ser com a contaminação do caldo com os óleos de lubrificação dos ternos, sendo necessária a proteção. Os produtores devem ter procedimentos documentados, que estabeleçam regras para limpeza das moendas e dos sistemas de filtração e decantação (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE

INDUSTRIAL – INMETRO, 2005).

A operação de moagem da cana para obtenção do caldo é uma das principais etapas do processo de produção, pois é essencial um bom rendimento de extração do caldo para o sucesso financeiro da atividade (NOVAES, 1974). Independente do bom rendimento de extração e da regulação da moenda, também se faz necessária a etapa de peneiragem do caldo, que pode ser feita através de uma tela fina, capaz de reter partículas sólidas e resíduos de bagaço, provenientes da cana. Outro ponto importante é a decantação do caldo após a peneiragem, por cerca de 20 a 30 minutos, para separar as partículas mais finas e densas que acabam sedimentando no fundo do recipiente (NOVAES, 1974; MAIA; CAMPELO, 2005).

O tratamento térmico e a purificação do caldo são procedimentos que ajudam a melhorar a padronização da fermentação. Atuam através da eliminação de microorganismos contaminantes, como as bactérias e as leveduras selvagens, e a retirada de componentes indesejados, como resíduos de ceras da cana, que interferem no rendimento da fermentação, e acabam floculando durante o tratamento térmico, podendo assim ser retirados da dorna. Segundo Soratto (2007) para esses procedimentos podem ser utilizados evaporadores, que são tachos para evaporação de água do caldo, fazendo com que o caldo de cana fique mais concentrado.

O ajuste do Brix do caldo que passou pelo tratamento térmico é outra etapa extremamente importante dentro da preparação do caldo para a fermentação. Segundo Cardoso (2006) é necessário o ajuste da concentração de açúcares do caldo para valores entre 14 e 16° Brix, mais adequados para o bom rendimento da fermentação e para a boa estabilidade do fermento ao longo de todo o processo. Como resultado desses processos obtém-se o mosto, que é nada mais do que o caldo de cana, com as características consideradas adequadas para a boa fermentação (SORATTO, 2007).

2.3.3 Fermentação do mosto

Segundo Yokoya (1995) a fermentação alcoólica é a principal etapa na produção de aguardente e cachaça, responsável pela transformação dos açúcares e outros componentes do mosto em gás carbônico, etanol e uma série de compostos

secundários, responsáveis tanto pelas qualidades da cachaça quanto pelos aspectos não desejáveis (contaminantes).

A fermentação alcoólica para produção de cachaça ou aguardente é realizada por leveduras, geralmente *Saccharomyces cerevisiae*. A primeira etapa é a propagação do fermento (aumento do número de células de levedura), que tem a intenção de se obter uma população inicial capaz de fermentar o mosto em tempo adequado para o bom rendimento da fermentação, que gira em torno de 12 a 24 horas. Segundo Cardoso (2006) e Maia e Campelo (2005) o processo de propagação da levedura deve ser conduzido de preferência em dornas próprias para esse fim, propiciando condições ótimas para o desenvolvimento e aumento da levedura e impedindo a propagação de organismos invasores. Nesta fase de propagação o teor de açúcar do caldo deve estar próximo de 5° Brix, a fim de facilitar a multiplicação celular (CARDOSO, 2006). A diferença básica entre a dorna de propagação e a de fermentação é a presença de oxigênio, através da aeração do caldo, que dessa forma torna o ambiente mais propício a reprodução da levedura.

Após a etapa de propagação do fermento inicia-se a fermentação propriamente dita, quando a população de leveduras multiplicadas na etapa anterior irá ser responsável pela fermentação do caldo de cana, agora ajustado para um teor de açúcar entre 14° a 16° Brix e em condições de baixa oxigenação (NOVAES, 1974). Nessa etapa as leveduras utilizam os açúcares presentes no caldo de cana para manter seu metabolismo vegetativo, produzindo como resultado etanol e gás carbônico. As fermentações bem conduzidas podem ser identificadas pela formação de espuma fina e de um aroma agradável, decorrente dos compostos secundários produzidos durante o processo fermentativo, como ésteres, por exemplo, (MAIA; CAMPELO, 2005).

Segundo o Regulamento de Avaliação de Conformidade do INMETRO, RAC 126 (2005), as dornas de fermentação devem ser de aço carbono ou inoxidável e sempre ficar isoladas das outras áreas de produção, para facilitar a limpeza e higienização. A fermentação do caldo de cana resulta no chamado vinho volante, que segue para a destilação. O fermento presente nesse caldo pode ser centrifugado, ou simplesmente decantado para a retirada das leveduras para utilização no próximo

processo de fermentação. A decantação, pela facilidade, é o processo utilizado pela maior parte dos produtores de cachaça (SORATTO, 2007). A Figura 4 mostra resumidamente as fases do processo de fermentação.

Figura 4 – Esquema do processo de fermentação. Adaptado de Maia e Campelo (2005)

2.3.4 Destilação do vinho

O processo de destilação consiste em aquecer o vinho resultante da fermentação, produzindo vapores que são condensados por resfriamento, resultando na concentração e na purificação do etanol (SORATTO, 2007). Segundo Yokoya (1995) o processo de destilação é importante para separar os componentes voláteis, representados por água, etanol, metanol, álcoois superiores, ácido acético, ésteres, aldeídos, gás carbônico etc., dos componentes fixos ou não voláteis, que são sólidos do mosto, células de leveduras, minerais, ácidos orgânicos e inorgânicos.

O alambique deve ser fabricado em cobre ou aço inoxidável e ser específico para a destilação de cachaça. Durante o processo de destilação o produtor deve ficar atento ao controle de fatores que influenciam a dinâmica de evaporação dos compostos presentes no mosto como a pressão, temperatura e graduação alcoólica do

destilado (SORATTO, 2007).

A destilação feita em alambiques, principal equipamento usado pelos pequenos produtores de cachaça e aguardente no país, gera diferentes frações, que podem ser divididas em “cabeça”, “coração” e “cauda”, definidos por Maia & Campelo (2005) e Cardoso (2006) como:

- **Cabeça:** é o destilado recolhido nos primeiros instantes da destilação, corresponde a 1% do volume total do vinho do alambique, tendo um teor alcoólico elevado, geralmente acima de 65° GL;
- **Coração:** é o destilado desejado, ou seja, é a cachaça propriamente dita. Corresponde a aproximadamente 16 % do volume total do vinho do alambique;
- **Cauda:** é a fração final do destilado, também conhecida como água fraca e corresponde a 3 % do volume total do vinho.

Geralmente grandes produtores realizam a destilação em colunas de destilação tradicionais, em processo contínuo. Os pequenos e médios produtores procedem a destilação em alambiques. Observa-se na prática que esses produtores normalmente não realizam a separação de frações do destilado. Alguns produtores retiram uma pequena fração do início da destilação, a “cabeça”, e uma minoria realiza a dupla destilação. Porém, a metodologia da dupla destilação empregada por esses produtores, não é a mais adequada quando se visa a qualidade do destilado. Pelo processo de dupla destilação que observamos constantemente na prática nessas pequenas indústrias, o vinho é inicialmente destilado até a recuperação de todo o etanol. Em seguida, na segunda destilação, procedem-se empiricamente os seguintes “cortes” no destilado: fração “cabeça”, 10% iniciais do volume do destilado; fração “coração” ou aguardente, 80% do volume do destilado; e fração “cauda”, 10% finais do volume do destilado (CHAVES, 1998 apud PEREIRA, 2003).

Para *whisky*, a primeira destilação recupera o etanol do vinho, sem “cortes” de frações, originado o *low wines*. Na segunda destilação, o *low wines* é destilado e procede-se a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira, recuperados de 78 a 75° GL), “coração” ou *whisky* (destilado recuperado de 75 a 60° GL) e “cauda” (destilado recuperado de 60 a 0° GL). As frações “cabeça” e “cauda” são recirculadas nas primeiras destilações da próxima rodada (PIGGOTT, 2003).

Já para a produção do *cognac*, a primeira destilação, a do vinho, produz três frações: “cabeça”, “coração” (*brouillis*) e “cauda”. A fração “cabeça” representa o volume inicial de destilado recolhido, equivalente a 0,4% do volume de vinho adicionado na caldeira do destilador. A fração “coração” ou *brouillis* é o destilado recolhido após a fração “cabeça” e até o destilado apresentar 5% de álcool (v/v). A fração “cauda” corresponde ao destilado recolhido de 5 a 0% de álcool (v/v). O “coração” ou *brouillis* é utilizado para a segunda destilação. Nessa segunda destilação o destilado do *brouillis* é dividido em quatro frações: “cabeça”, “coração 1” (*cognac*), “coração 2” e “cauda”. A fração “cabeça” dessa segunda destilação equivale a 1,0% do volume de *brouillis* adicionado na caldeira para ser destilado. A fração “coração 1” ou *cognac* é o destilado recolhido após a fração “cabeça” e até o destilado apresentar 60% de álcool (v/v). A fração “coração 2” constitui o destilado recolhido entre 60 e 5% de álcool (v/v). A fração “cauda” corresponde ao destilado recolhido entre 5 e 0% de álcool (v/v) (LEAUTÉ, 1990).

Um dos principais requisitos para a produção de uma cachaça de qualidade é a definição exata do coração do destilado. Esse fator torna extremamente relevante a padronização do Brix do mosto e do teor de álcool do vinho volante (SORATTO, 2007).

2.3.5 Armazenamento e envelhecimento

O armazenamento ou estocagem da cachaça deve ser feito em recipientes fabricados com madeira, aço inoxidável ou aço carbono isolado internamente, de maneira que não permita a contaminação do produto. As áreas de estocagem devem obedecer à legislação vigente, quanto aos padrões de umidade e temperatura dentre outros (INMETRO, 2005).

A cachaça ou aguardente recém destilada possui compostos secundários bem característicos, como os álcoois superiores e os ésteres, que conferem um aroma de bebida nova. Juntamente com essas substâncias, existem também compostos sulfurados e nitrogenados, que interferem no aroma e no sabor da cachaça nova, mesmo estando presente em pequenas quantidades (CARDOSO, 2006).

A maturação da cachaça é o período de tempo de armazenamento, geralmente

de três a seis meses em tonel de madeira, necessário para suavizar o aroma e o sabor da bebida, através da oxidação dos aldeídos provenientes da fermentação, principais responsáveis pelo aroma forte que incomoda a mucosa nasal, mesmo quando o nível se encontra dentro dos limites da legislação (MAIA; CAMPELO, 2005).

No envelhecimento as condições de armazenagem e a madeira dos tonéis ou barris são responsáveis pelas alterações das características da cachaça. Os recipientes de armazenagem podem atuar sobre a cachaça removendo substâncias pela evaporação, adsorção ou interação com a madeira; incorporando substâncias da madeira à cachaça e através da oxidação de substâncias liberadas pela bebida. (YOKOYA, 1995). O envelhecimento requer períodos longos de armazenagem, geralmente de um a três anos para se obter o efeito desejado (MAIA; CAMPELO, 2005).

O processo de envelhecimento é afetado principalmente pelas condições ambientais do local de armazenagem (temperatura e umidade), já que os tonéis se comportam como uma membrana semipermeável, permitindo a passagem de álcool e da água para o ambiente externo, afetando o volume, cor, aroma, teor alcoólico e compostos secundários do destilado em envelhecimento (YOKOYA, 1995). Parazzi et al (2008) obteve resultados estatisticamente significantes, ao comparar as análises químicas das aguardentes armazenadas em barris de madeira com aguardentes armazenadas em recipientes de vidro, durante um período de 36 meses.

Segundo Maia e Campelo (2005) no processo de envelhecimento da cachaça ocorrem as mais variadas transformações físicas, químicas e sensoriais, dentre as quais se podem descrever: interações químicas dos componentes da destilação entre si, com o etanol e com o oxigênio da atmosfera; oxidação dos aldeídos a ácidos fenólicos; a lignina, hemicelulose e celulose se decompõem em monômeros solúveis, como ácidos fenólicos; interações entre os álcoois da cachaça e os ácidos fenólicos geram ésteres fenólicos, que produzem aromas agradáveis à bebida; alteração na cor da bebida, variando de amarelo claro a vermelho dourado e aumento da viscosidade e da oleosidade. O envelhecimento confere características próprias à bebida e o tempo de armazenagem influi na qualidade final do destilado, podendo melhorar a qualidade e a aceitação da aguardente (PARAZZI et al, 2008).

Segundo Brasil (2005a) o envelhecimento da aguardente não é obrigatório para fins de legalização e comercialização do produto. Miranda et al. (2008) comenta que o processo de envelhecimento não tem sido realizado pelos fabricantes devido ao tempo necessário para a conclusão do processo e pelos altos custos provocados pela necessidade de deixar a bebida armazenada durante no mínimo um ano em barris de madeira. Entretanto, para se obter um produto diferenciado, com qualidade e atingir um valor de venda superior, o fabricante deve obrigatoriamente realizar o envelhecimento.

2.4 Etanol e compostos secundários

Os compostos secundários da cachaça são formados durante as etapas de fermentação, destilação e armazenagem da bebida (CARDOSO, 2006). Durante o processo de fermentação ocorre a ação de enzimas, provenientes de certos microrganismos, tais como as leveduras, que transformam os açúcares presentes no mosto em etanol, gás carbônico, glicerina e outros produtos formados em quantidades menos relevantes, tais como ácidos carboxílicos, metanol, ésteres, aldeídos e álcoois superiores (NOVAES, 1974).

Na destilação do vinho ou mosto fermentado ocorrem diversas reações, como por exemplo, a hidrólise, esterificação, acetalização, reações com o cobre, produção de furfural etc. (LEAUTÉ, 1990). As quantidades verificadas desses compostos secundários variam muito de cachaça para cachaça e segundo Cardoso (2006) a formação de compostos secundários durante a destilação depende dos seguintes fatores: das características próprias do mosto fermentado; da definição das frações de corte na destilação; do tipo e tamanho do destilador; da temperatura durante todo o processo de destilação; do tempo de duração da destilação; do material de fabricação do alambique ou coluna; da limpeza do destilador.

Os componentes da cachaça classificados como secundários constituem um grupo de produtos minoritários oriundos do processo de fermentação do mosto, tais como álcoois e outros hidrocarbonetos carbonilados superiores, isto é, com três ou mais átomos de carbono. Esses compostos, especialmente os ésteres e aldeídos, são responsáveis pelo aroma e sabor dos destilados em geral (VALSECHI, 1960;

AQUARONE et al., 1983).

2.4.1 Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos são expressos em acidez total, composta pela acidez volátil e fixa, sendo que os ácidos orgânicos voláteis são os mais comuns em bebidas destiladas (JANZANTTI, 2004). O ácido acético representa a maior parte dos ácidos orgânicos presentes no destilado, variando de 60 a 95% da acidez total (NYKANEN & NYKANEN, 1991 apud JERONIMO, 2004). A produção de ácido acético pode ser causada pela contaminação do mosto por bactérias acéticas e pelas próprias leveduras, que produzem o ácido acético, para gerar acetil-coenzima-A, utilizada na síntese de ácidos graxos, esteróis e aminoácidos (GUTIERREZ, 1994; 1997 apud CHERUBIN, 1998). Vários outros ácidos não voláteis também são formados no mosto, devido ao metabolismo normal das leveduras, como por exemplo, os ácidos oxaloacético, cítrico, pirúvico, málico, maleico, etc. Outro motivo para formação desses ácidos é a transição do metabolismo aeróbico (fase de crescimento da levedura) para o metabolismo anaeróbico, a fermentação propriamente dita, onde são formados ácidos graxos de cadeia curta (MAIA; CAMPELO, 2005).

Durante a fase de crescimento e propagação as leveduras produzem ácidos graxos de cadeia longa, moléculas usadas para formação de membranas, sem as quais não ocorre a divisão e multiplicação de células do fermento. Entrando no estado de anaerobiose, as leveduras param imediatamente a síntese desses ácidos e contendo dentro delas ainda ácidos com 4, 6, 8, 10 carbonos, como por exemplo, ácidos butíricos, capróico, caprílico e cáprico, os quais se tornam inúteis para o seu metabolismo, já que não possuem 16 carbonos. Dessa forma esses ácidos são então secretados para o meio como produtos secundários da fase de propagação da levedura e tem efeito tóxico sobre as leveduras, pois se infiltram nas estruturas de suas membranas afetando sua permeabilidade e causando extravasamento de material intracelular (MAIA; CAMPELO, 2005).

A acidez em excesso causa perda da qualidade, pois confere a bebida um sabor indesejável e “agressivo” (CHERUBIN, 1998). Por outro lado, Lima (1964) afirma que a

presença de ácidos em pequena quantidade é muito importante para a qualidade da bebida, já que reagem com os álcoois do meio, aumentando a formação de ésteres, substâncias responsáveis pelo aroma de bebidas destiladas.

2.4.2 Aldeídos

O acetaldeído, principal aldeído da fermentação, e os outros aldeídos são produzidos pelas leveduras principalmente durante os primeiros estágios da fermentação alcoólica, diminuindo sua presença gradativamente até o estágio final, pela oxidação a ácido acético (CARDOSO, 2006). A presença de oxigênio favorece também a formação de outros aldeídos, provenientes da oxidação de álcoois superiores que por sua vez são gerados pela degradação parcial de aminoácidos (MAIA; CAMPELO, 2005).

Já aldeídos como o furfural e o hidroximetilfurfural também aparecem na cachaça, mas sua presença não está associada ao processo de fermentação. Condições de colheita, como a queima da cana, da destilação quando ainda existem açúcares residuais e/ou resíduos de bagacilho de cana e do envelhecimento, que dependendo muito do tipo de madeira, são elementos favoráveis à formação de furfural e hidroximetilfurfural (MAIA; CAMPELO, 2005). O furfural é formado, principalmente, pela pirogênese da matéria orgânica depositada no fundo dos alambiques. A sua formação é evitada pela destilação do vinho limpo, livre de substâncias orgânicas em suspensão. Nas cachaças envelhecidas, o furfural pode ser oriundo da ação de ácidos sobre as pentoses e seus polímeros, como a hemicelulose (NOVAES, 1974; YOKOYA, 1995).

Geralmente, quando ocorre a aeração do mosto durante o processo de fermentação, ocorre também um aumento na formação de aldeídos, sendo essencial não aerar o mosto nas primeiras horas do processo de fermentação. Durante o processo de destilação, os aldeídos se concentram na porção cabeça do destilado. Por outro lado, componentes desejáveis na cachaça, como os ésteres, por exemplo, também se concentram no início da destilação, ficando dessa forma, muito difícil aumentar o volume do destilado de “cabeça” sem que ocorram perdas de componentes desejáveis. Micro-aerações durante algumas horas por dia ao longo do período de

armazenamento podem diminuir o teor de aldeídos da cachaça (MAIA; CAMPELO, 2005).

Os aldeídos oxidam-se com facilidade, convertendo-se nos ácidos correspondentes, como por exemplo, o acetaldeído, que se converte em ácido acético. Os aldeídos fenólicos, provenientes da madeira dos barris e tonéis, convertem-se nos ácidos fenólicos correspondentes. A etapa seguinte será a esterificação desses ácidos com o etanol, que requer um a dois anos (MAIA; CAMPELO, 2005).

2.4.3 Álcoois superiores

Os álcoois superiores são aqueles que possuem mais de dois átomos de carbono, são formados durante o processo de fermentação e também são chamados de óleo fusel. A maior parte dos álcoois superiores é proveniente das reações de degradação de aminoácidos, que ocorrem durante o processo de fermentação. Esse tipo de reação química que ocorre com alguns aminoácidos, pode explicar a formação dos principais álcoois superiores, como o álcool d-amílico a partir da d-leucina, o álcool isoamílico a partir da l-leucina e o álcool isobutílico a partir da valina, os quais apresentam odores característicos freqüentemente encontrados em bebidas (YOKOYA, 1995).

Álcoois com três a cinco átomos de carbono são formados de maneira bem diversificada, dependendo das cepas de leveduras predominantes durante o processo de fermentação. A formação desses álcoois é atribuída em parte ao metabolismo do próprio açúcar, que ocorre dentro da célula de levedura, e devido à degradação de aminoácidos (MAIA, 1994). Guidici et al. (1990) apud Oliveira (2001) avaliaram 100 linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* quanto à capacidade de produção de álcoois superiores e encontraram resultados estatisticamente significativos, mostrando que essa característica é individual para cada linhagem.

A aeração do mosto durante o processo de fermentação pode favorecer a formação dos álcoois superiores, em especialmente o isoamílico, formado por cinco átomos de carbonos. Outro fator que também pode gerar um aumento na produção desses álcoois são as altas temperaturas durante a fermentação. O pH do mosto

também influencia o aumento dos álcoois superiores, pois mostos com pHs na faixa de 3,0 a 3,5 podem ter um aumento na formação de álcoois superiores em até 80%, em relação a mostos com o pH entre 4,0 a 5,0 (MAIA; CAMPELO, 2005).

Durante o processo de fermentação deve-se evitar a formação excessiva de álcoois superiores, já que a redução da sua quantidade durante o processo de destilação depende de um aumento da fração do destilado de “cabeça”, o que acaba reduzindo outros componentes secundários desejáveis para formação do aroma e sabor da bebida, como os ésteres, por exemplo. Segundo Maia e Campelo (2005) alguns cuidados simples podem ser tomados durante a fermentação a fim de diminuir a formação dos álcoois superiores:

- diminuir o contato da levedura com o oxigênio;
- deixar sempre o pH do mosto acima de 4,0;
- controlar a temperatura durante todo o processo de fermentação (28° a 32° C),

evitando alterações bruscas da temperatura;

2.4.4 Ésteres

O acetato de etila, principal éster encontrado na cachaça, é obtido pela reação entre etanol e ácido acético, provenientes do processo de fermentação (VALSECHI, 1960). Durante a fermentação o desenvolvimento de um aroma agradável, que lembra frutas maduras, está relacionado à formação desse éster, porém, em grandes quantidades, confere à cachaça um sabor enjoativo e indesejado (WINDHOLZ, 1976). Segundo Chaves e Póvoa (1992) ésteres aromáticos são formados principalmente durante o envelhecimento da cachaça, conferindo à bebida um aroma típico, agradável e pungente suave, contribuindo muito para a formação de seu buquê.

A proporção de ésteres no vinho varia acentuadamente de uma região para outra, sendo um dos itens mais importantes para a identificação da origem da cachaça, já que diferentes cepas de leveduras produzem proporções de ésteres bem variadas. A proporção de ésteres gerada durante o processo de fermentação é fortemente influenciada por micronutrientes do solo que são incorporados à cana (como o zinco), pois esses atuam como cofatores enzimáticos na reação intracelular de esterificação

(MAIA; CAMPELO, 2005). Aproximadamente 80% da quantidade de ésteres presentes no mosto é representado pelo acetato de etila, podendo sua formação ser estimulada através do resfriamento do mosto, logo após o término da fermentação (MAIA, 1994).

2.4.5 Metanol

O metanol é um álcool tóxico originado pela degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar. A molécula de pectina é um polímero, formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de fermentação, através das reações de hidrólise ácidas ou enzimáticas (MAIA, 1994).

No organismo humano o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a gás carbônico, provocando acidose grave (diminuição do pH sanguíneo), afetando o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até mesmo à morte (MAIA, 1994). A ingestão de metanol, mesmo em quantidades reduzidas, durante períodos frequentes de consumo da bebida, pode ocasionar cegueira e morte (WINDHOLZ, 1976).

2.4.6 Carbamato de etila

O carbamato de etila ou uretana é o éster etílico do ácido carbâmico, apresenta ponto de ebulição de 185°C e é muito solúvel em água e álcool (NAGATO, 2003). Segundo Labanca et al. (2008) estudos apontaram o composto como carcinogênico em diversas espécies animais, incluindo ratos, camundongos, hamsters e macacos. Segundo Beland et al. (2005) apud Labanca (2008) em testes de toxicidade realizados em ratos o carbamato de etila causou um aumento dose-dependente de carcinomas no fígado, pulmões, pele e estômago e de tumores do ovário e da glândula mamária. Assim, em 1987, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) classificou o carbamato de etila como um possível agente cancerígeno, devendo sua concentração em alimentos ser a menor possível (LABANCA et al, 2008). No Brasil a regulamentação da presença de carbamato de etila em aguardentes foi dada pela Instrução Normativa

Nº 13 de 20 de junho de 2005, que estabeleceu o limite máximo de 150 µg/L, e que entrará em vigor a partir de junho de 2010 (BRASIL, 2005a).

Em bebidas destiladas o carbamato de etila pode ser formado antes, durante ou após a destilação, através da reação do etanol com alguns compostos nitrogenados. NAGATO et al. (2003) afirmam que o mosto fermentado quando aquecido aumenta seu teor de carbamato, que é dependente de fatores como temperatura, pH, luz e tempo de armazenagem.

Segundo Lawrence et al. (1990), Ordunã et al. (2000) e Uthurry et al. (2006) apud Labanca et al. (2008) o mecanismo de formação de carbamato de etila em bebidas alcoólicas ainda não é bem compreendido. Nos vinhos a uréia, o carbamifosfato, a arginina e a citrulina são os precursores, formados durante a fermentação, que podem reagir com o etanol em pH ácido, formando o carbamato de etila, sendo a reação favorecida pelo aumento da concentração dos reagentes, do tempo e da temperatura.

Um dos principais mecanismos de formação do carbamato de etila em bebidas destiladas é o íon cianeto, que na presença do cobre se oxida, formando um complexo que pode dar origem ao carbamato (ARESTA, 2001 apud FRANCO, 2008)

2.4.7 Partição dos compostos secundários

Durante o processo de destilação a temperatura dentro do alambique é definida pelos teores dos componentes presentes em maior quantidade do mosto, ou seja, o etanol, que possui ponto de ebulição 78,5°C e a água com 100°C. Ao nível do mar a fervura do mosto começa em torno de 90°C, atingindo os 100°C de temperatura somente na parte final da destilação, indicando que o álcool etílico contido no mosto já se esgotou e nesse momento prevalece a temperatura de ebulição da água. No entanto, sabe-se que a cachaça recém destilada contém componentes secundários cujos pontos de ebulição, no estado puro, variam de 20°C a 300°C, conforme mostrado na Tabela 5 (MAIA; CAMPELO, 2005).

Os componentes secundários da cachaça são líquidos, mas não necessariamente voláteis. Verifica-se que muitos dos componentes presentes possuem

pontos de ebulição mais elevados que o etanol e a água e, mesmo assim, alguns deles são volatilizados juntamente com os primeiros vapores gerados pelo mosto, quando a temperatura ainda é menor que os seus próprios pontos de ebulição. Segundo Maia e Campelo (2005) esse fato ocorre devido a diversos fatores relevantes, tais como:

- as moléculas dos componentes secundários presentes no mosto não criam ligações entre si devido à baixa concentração em que se encontram, e sim com a água e com o etanol, que estão presentes em maiores quantidades;

- dessa forma as suas próprias energias de ligação, que seriam as responsáveis pelos pontos de ebulição específicos de cada componente secundário, não prevalecem sobre as energias da água e do etanol.

- moléculas de substâncias oleosas, tais como os álcoois superiores, tendem a se aproximar das moléculas de etanol, devido à maior afinidade. A evaporação do etanol, que acontece em maior proporção durante todo o processo de destilação, favorece a volatilização das moléculas oleosas.

Segundo Leauté (1990) a temperatura de ebulição e a afinidade com o etanol ou com a água (ou ambos) definem a presença dos compostos secundários nas determinadas frações “cabeça”, “coração” e “cauda” do destilado. O autor classifica em 5 grupos os compostos voláteis do vinho por ocasião da primeira destilação (do vinho):

Grupo 1: Componentes que destilam primeiro, ou seja, aqueles que têm baixo ponto de ebulição e são solúveis em álcool. A maioria destes compostos é separada no início da destilação e sua concentração é muito alta na fração “cabeça” e no início da fração “coração”. O acetaldeído (PE = 21°C) e o acetato de etila (PE = 77°C) estão incluídos nesse grupo.

Grupo 2: Componentes que destilam no início do processo de destilação porque, apesar de terem ponto de ebulição relativamente alto, são completa ou parcialmente solúveis em álcool, sendo separados desde o início da destilação até o meio da fração “coração”. São os ácidos graxos e os ésteres de ácidos graxos: caprilato de etila (PE = 208°C), caprato de etila (PE = 244°C), laurato de etila (PE = 269°C), caproato de etila (PE = 166,5°C) e acetato de isoamila (PE = 137,5°C).

Grupo 3: Os componentes deste grupo estão presentes nas frações “cabeça” e “coração”, já que têm ponto de ebulição não muito alto (menor que 200°C), são solúveis

em álcool e são completa ou parcialmente solúveis em água. Exemplos são o metanol (PE = 65,5°C) e os álcoois superiores 1-propanol, isobutanol, 2-metil-butanol e 3-metil-butanol.

Grupo 4: Os componentes deste grupo começam a destilar a partir da metade da fração coração porque têm ponto de ebulição maior que o da água e são solúveis ou parcialmente solúveis em água. São exemplos: ácido acético (110°C), 2-fenil-etanol, lactato de etila e succinato de dietila.

Grupo 5: São componentes com alto ponto de ebulição e muito solúveis em água, começando a destilar na metade da fração coração. O furfural (167°C) faz parte deste grupo e sua concentração aumenta a partir do meio da fração coração até a fração cauda.

Leauté (1990) ressalta ainda que essa divisão nos cinco grupos apresentada é válida para a primeira destilação, já que na segunda destilação (do *brouillis* ou do *low wines*), o comportamento dos compostos secundários muda devido a maior concentração de álcool do líquido a ser destilado. A Tabela 5 mostra os pontos de ebulição de alguns componentes da cachaça.

Tabela 5 – Temperatura de ebulição em estado puro de alguns componentes da cachaça

Componentes	Temperatura normal de ebulição
Aldeído acético	21° C
Acetato de metila	57 ° C
Álcool metílico	65,5° C
Acetato de etila	77° C
Álcool etílico	78,3 C
Álcool isopropílico	83° C
Álcool propílico	97° C
Álcool séc-butílico	99° C
Água	100° C
Acetato de propila	101° C
Álcool butílico	116° C
Ácido acético	118° C
Álcool isoamílico	131° C
Acetoína	150 ° C
Ácido butírico	163° C
Furfural / hidroximetilfurfural	160° C
Carbamato de etila	185° C
Caprato de etila	245 ° C
Glicerina	290 ° C

Fonte: adaptado de Maia e Campelo (2005); Cardoso (2006).

Alguns compostos secundários, como os álcoois superiores, têm afinidade semelhante pelo etanol e pela água. Dessa forma, a volatilização ocorre durante toda a destilação, o que mostra um perfil de evaporação muito próximo ao que acontece com o etanol. Os ácidos, como por exemplo, o ácido acético, que é o principal componente medido do parâmetro acidez volátil, se volatiliza na fase final da destilação, já que, por ter um caráter hidrofílico, possui interações mais fortes com a água do que com o etanol. Dessa forma, constata-se que apenas 1% da referida acidez volátil do vinho é transferida para a cachaça, sendo que a maior parte permanece no vinhoto (MAIA; CAMPELO, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado na destilaria piloto e nos laboratórios do Setor de Açúcar e Alcool do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, em Piracicaba, SP.

3.1 Matéria prima e preparo do mosto

A variedade de cana-de-açúcar utilizada foi a SP83-2847, ciclo médio, cultivada em área experimental do Setor de Alcool e Açúcar do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP, referente ao quarto ciclo de produção.

Os colmos foram cortados manualmente, sem queima prévia e processados no mesmo dia. A extração do caldo foi efetuada em moenda de um terno, dimensões 9”x9” (diâmetro e comprimento dos rolos), sem embebição e filtrado em peneira de malha fina e algodão.

Em seguida o caldo foi colocado em recipiente de alumínio de 50L de capacidade e submetido a processo de clarificação por aquecimento (ebulição por dez minutos) e posterior resfriamento natural até temperatura ambiente. Após essa etapa, foi realizada nova filtração em algodão, para remoção da borra formada no processo de clarificação.

O mosto foi preparado por diluição do caldo clarificado a aproximadamente 18° Brix, por adição de água destilada. O brix foi determinado em refratômetro PR-101 / Atago.

Amostras do caldo clarificado foram analisadas quanto às variáveis tecnológicas de Pol (em sacarímetro Sucromat VIS-NIR® / Anton Paar); Açúcares Redutores Totais – ART (método de Lane-Eynon, segundo Brasil, 2005b, em aparelho Redutec MA-086 / Marconi) e de pH (em pHmetro MPA-210 / Científica).

3.2 Condução da fermentação

Foi utilizado como inóculo o fermento comercial desidratado, constituído por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, linhagem Y-904, marca comercial AB Brasil, na concentração de 3 gramas de levedura por litro de mosto.

As fermentações foram realizadas em sistema de batelada alimentada, com recuperação do fermento por decantação, em dornas de aço inoxidável, de fundo reto, com capacidade útil de 13 litros de mosto. A temperatura da fermentação foi controlada entre 28 e 30°C através de sistema interno (“camisa”) de resfriamento e/ou aquecimento acoplado a um banho termostaticado. Foram realizados 3 ciclos fermentativos, com reaproveitamento do pé-de-cuba. Ressalta-se que o processo de recuperação do pé-de-cuba foi favorecido pela característica do fermento utilizado em sedimentar-se rapidamente no fundo da dorna logo após o término do processo fermentativo.

As fermentações duraram em média 24 h e o final do processo de fermentação foi determinado quando a marcação em Sacarímetro Densimétrico de Brix (INCOTERM) apresentou o valor abaixo do zero (“zero mergulhado”).

Amostras do vinho foram analisadas quanto à graduação alcoólica, em densímetro digital (Anton Paar DMA 4500), após destilação da amostra por arraste de vapor em destilador de laboratório (Tecnal TE-012). O pH foi medido em peagâmetro MPA – 210 / Científica (ZAGO et al, 1996).

3.3 Destilação do vinho

A destilação do vinho foi realizada em alambique simples (Figuras 6), com caldeira, capitel e alonga de cobre e condensador de aço inoxidável. O alambique é equipado com termômetro e com sistema de aquecimento a gás, o que proporciona um processo de destilação padronizado em relação à velocidade de aquecimento e de temperatura e pressão dos vapores formados no processo. A caldeira do alambique possui capacidade útil de 37 litros de vinho.

Figura 5 - Esquema detalhado do alambique simples

A técnica de destilação utilizada nos experimentos foi a de dupla destilação, baseada na metodologia utilizada para a produção de *whisky* (PIGGOTT, 2003). Na primeira destilação, procedeu-se o esgotamento de quase todo o etanol do vinho, isto é, até que o destilado na saída do alambique apresentasse 3% de etanol (v/v), medidos em alcoômetro Dujardin-Salleron, com escala em °GL. Ao longo da primeira destilação o destilado foi recolhido em frações de 500 mL. De cada fração foi retirada uma amostra de 50 mL para determinação do teor alcoólico e dos componentes secundários, entre eles, ésteres, aldeídos, metanol, álcoois superiores, furfural e ácidos voláteis. A primeira destilação produziu um destilado denominado *low wines*, com volume de aproximadamente um terço do volume inicial de vinho. Portanto, foram necessárias três bateladas de primeiras destilações para a obtenção de volume suficiente de *low wines* a ser utilizado na segunda destilação.

Ao longo da segunda destilação (do *low wines*), o destilado também foi recolhido em frações de 500 mL, com separação de amostras em 50 mL de cada fração para determinação do teor alcoólico e dos compostos secundários. Este procedimento permitiu a avaliação da seqüência preferencial de destilação dos diferentes compostos voláteis ao longo da primeira e da segunda destilação.

Todo o experimento foi realizado em duplicata e os resíduos aquosos (vinhaças) das destilações foram adequadamente descartados.

3.4 Obtenção da aguardente testemunha

Para fins de comparação foi produzida uma aguardente testemunha monodestilada. Nessa técnica de destilação, o vinho, proveniente de um único ciclo fermentativo, foi aquecido no interior do mesmo alambique (Figura 6) e os vapores hidralcoólicos gerados foram condensados e coletados até que o destilado global recolhido apresentasse teor alcoólico médio de 43°GL, sem separação de frações.

3.5 Análises químicas dos destilados

A aguardente testemunha, as frações dos destilados das primeiras e segundas

destilações, bem como as frações “cabeça”, “coração” e “cauda” da aguardente, foram analisadas segundo os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação vigente (BRASIL, 2005b). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

A acidez volátil dos destilados analisados foi determinada em Redutec MA – 086/087 / Marconi, por titulometria de neutralização, com a utilização de solução de hidróxido de sódio 0,05N, após separação dos compostos voláteis da amostra através de destilação por arraste de vapor, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

A graduação alcoólica das amostras foi determinada com densímetro digital DMA 4500 / Anton Paar, após destilação da amostra por arraste de vapor, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça (BRASIL, 2005b).

As determinações de ésteres, aldeídos, metanol e álcoois superiores (propanol, isso-butanol e iso-amílico) foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa CG-037, equipado com coluna empacotada PAAC 3334-CG e detector de ionização de chama (FID). O gás de arraste utilizado foi o H₂, numa vazão de 30 ml/min. A temperatura do injetor foi programada para 170°C. A programação da temperatura da coluna isotérmica foi de 94°C. A temperatura do detector foi programada para 225°C.

A concentração de furfural foi determinada em espectrofotômetro 700 S / Femto, mediante correlação com curvas padrão de concentração do composto, conforme metodologia oficial para análise de aguardentes e cachaça vigentes (BRASIL, 2005b). A concentração de cobre dos destilados foi determinada utilizando o Test Kit Copper – Poket ColorimeterTM / HACH.

3.6 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada através da aplicação do Teste F ao nível de 5% de significância e do Teste de Tukey, através do programa estatístico SAS (1996), dentro de um delineamento experimental inteiramente casualizado (PIMENTEL-GOMES; GARCIA, 2002), com 2 repetições.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises do caldo e vinho de cana-de-açúcar

Os resultados das análises do caldo de cana-de-açúcar são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Média dos resultados das análises tecnológicas do caldo de cana-de-açúcar

Análises	Método <i>whisky</i>	Monodestilação
Brix	18,1°	18,2°
Pol	16,25%	16,44%
pH	5,28	5,34
Açúcares Redutores Totais	17,65%	17,71%

Os resultados das análises do vinho estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Média dos resultados das análises dos vinhos de cana-de-açúcar

Análises	Método <i>whisky</i>	Monodestilação
pH	4,24	4,33
Graduação Alcoólica (% v/100mL)	10,31	10,33

Os parâmetros físico-químicos do mosto e do vinho se encontraram dentro dos parâmetros normais citados por Amorim et al (2009). O rendimento médio das fermentações foi de aproximadamente 90%, também classificado como normal por Amorim et al (2009).

4.2 Cinética da primeira destilação

Os resultados das médias das análises referentes às frações obtidas durante a primeira destilação, a do vinho, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentração dos componentes voláteis nas frações do destilado durante a primeira destilação

Frações <i>Low wines</i>	Etanol ¹	Acidez ²	Aldeídos ²	Ésteres ²	Metanol ²	Álcoois superiores ²	Congêneres ²
1	62,75a	17,04fg	54,73a	27,11a	39,41a	1205,14a	1304,04a
2	58,76ab	23,91f	34,27b	20,58b	23,85b	1008,76ab	1087,60ab
3	56,79ab	24,08f	29,22b	10,71c	23,76b	889,40b	953,41ab
4	53,60b	24,32f	12,46c	2,73d	8,53c	689,22c	728,74b
5	50,54b	24,89f	6,42d	1,42d	6,22c	626,62c	659,35b
6	49,37b	28,24f	5,42d	1,20d	4,90c	453,42cd	488,28bc
7	46,03bc	29,71f	3,22d	0,91d	4,65c	397,92d	431,76bc
8	43,91c	30,92f	3,14d	0,69d	4,37c	306,96d	341,70c
9	35,11cd	55,66ef	1,44de	nd	2,73cd	199,26de	256,36c
10	30,42d	68,39e	nd	nd	1,85cd	154,19de	222,58c
11	26,85d	75,99e	nd	nd	1,71cd	109,70e	185,69cd
12	25,11d	84,25e	nd	nd	2,04cd	80,46e	164,71cd
13	18,19e	87,35e	nd	nd	2,73cd	58,64ef	145,99d
14	20,75de	108,39d	nd	nd	4,33c	40,69ef	149,08d
15	9,80f	156,86c	nd	nd	4,42c	17,49f	174,35cd
16	13,38f	191,45b	nd	nd	9,99c	22,51f	213,96c
17	9,63f	204,74b	nd	nd	10,00c	18,61f	223,34c
18	7,19f	331,71a	nd	nd	10,78c	21,83f	353,74c

¹ %v/v 20°C; ² mg/100ml álcool anidro.

nd = não detectado

Letras diferentes na coluna indicam diferença estatística significativa

Para uma melhor visualização da cinética de volatilização dos componentes secundários, os resultados das análises das frações recolhidas durante a destilação, apresentados na Tabela 8, foram plotados e apresentados nas Figuras 7 a 13.

A cinética de volatilização do etanol foi decrescente em relação à primeira fração (Figura 7) e iniciou sua volatilização no início do processo de destilação devido ao seu relativo baixo ponto de ebulição (78°C). As concentrações de etanol obtidas no experimento, mostradas na Tabela 8, tiveram um comportamento semelhante aos valores de concentração de etanol observados por Souza (2009), ao analisar frações do destilado em alambique retificador e por Ribeiro (1997), ao comparar diferentes

linhagens de leveduras durante o processo de destilação.

A acidez volátil ao longo da primeira destilação (Figura 8) comportou-se como descrito por Maia e Campelo (2005), ou seja, o ácido acético, principal responsável pela constituição da acidez volátil, teve um comportamento hidrofílico, com fortes interações com água e pouca interação com o etanol. Assim, a maior parte da acidez volátil foi volatilizada no final processo de destilação, quando a água estava presente em maior quantidade relativa nos vapores. Pode-se observar na Tabela 8 que a partir da fração 9, quando a porcentagem de etanol chegou ao valor de 35,11% v/v, houve diminuição da concentração do etanol nos vapores do destilado (comparando ao valor inicial de 62,75%) e conseqüente aumento da concentração de água, fazendo com que os valores de acidez volátil aumentassem bruscamente. Ribeiro (1997) obteve curvas de volatilização de acidez durante a destilação semelhantes à curva apresentada na Figura 8.

Aldeídos e ésteres se comportaram de maneira semelhante (Figuras 9 e 10), sendo ambos arrastados em maior quantidade no início do processo de destilação. De acordo com Leauté (1990) o acetaldeído e o acetato de etila, principais componentes dos aldeídos e dos ésteres, respectivamente, em destilados alcoólicos, são solúveis em álcool e têm pontos de ebulição relativamente baixos, 21°C e 77°C, respectivamente. Isto faz com que a concentração desses compostos seja elevada na fração “cabeça” e no início da fração “coração”. Na Tabela 8 observa-se a afinidade desses componentes pelo álcool: com a diminuição da concentração de etanol no destilado, as concentrações de acetaldeído e de acetato de etila também diminuíram; a partir da concentração de 30,42% (v/v) de álcool no destilado, não estes compostos não foram mais detectados pelas análises químicas. Boza (1996), estudando a influência da condução da destilação na composição da aguardente, apresenta curvas de volatilização de ésteres e de aldeídos com a mesma tendência das apresentadas nas Figuras 9 e 10.

A Figura 11 mostra a cinética de destilação do metanol, que segundo Leauté (1990) tem ponto de ebulição 65,5°C e é solúvel em álcool e água, apresentando dessa forma maior concentração no início da destilação, mas mantendo concentrações menores durante todo o processo. Na tabela 8 pode-se observar que a partir da fração

13, com concentração alcoólica de 18,19% v/v, a quantidade de metanol começou a aumentar, principalmente devido à unidade da concentração desta substância se referir à mg de metanol / 100mL de álcool anidro. Como na fração “cauda” a concentração de etanol é relativamente baixa, a conversão à unidade de medida faz com que a concentração de metanol apresente aumento relativo ao final da destilação.

Já os álcoois superiores, representados na Figura 12, estão mais presentes nas frações “cabeça” e “coração”, já que possuem ponto de ebulição não tão elevado em relação aos demais, abaixo de 170°C (Tabela 5), e são solúveis em álcool e completa ou parcialmente solúveis em água (LEAUTÉ, 1990). Assim, durante o processo de destilação as concentrações desses álcoois vão diminuindo gradativamente até o final, conforme mostrado na Tabela 8. Esse mesmo comportamento foi observado por Boza (1996) na destilação do vinho até a concentração alcoólica de 42,61% (v/v).

O coeficiente de congêneres (Figura 13) tendeu a aumentar na fração “cauda” do destilado por ser a soma de aldeídos, ésteres, furfural, álcoois superiores e acidez volátil. A concentração dos quatro primeiros componentes tendeu a diminuir com o andamento da destilação, porém, a acidez volátil tendeu a aumentar, significativamente, ao final do processo de destilação.

Figura 6 – Curva de volatilização do etanol durante a primeira destilação

Figura 7 – Curva de volatilização dos ácidos voláteis durante a primeira destilação

Figura 8 – Curva de volatilização dos aldeídos durante a primeira destilação

Figura 9 – Curva de volatilização dos ésteres durante a primeira destilação

Figura 10 – Curva de volatilização do metanol durante a primeira destilação

Figura 11 – Curva de volatilização dos álcoois superiores durante a primeira destilação

Figura 12 – Curva de volatilização dos congêneres durante a primeira destilação

4.3 Cinética da segunda destilação

Os resultados das frações analisadas durante a segunda destilação, a do *low wines*, estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração dos componentes voláteis nas frações do destilado durante a segunda destilação

	Fração do destilado	Etanol ¹	Acidez ²	Aldeídos ²	Ésteres ²	Metanol ²	Álcoois superiores ²	Congêneres ²
Cabeça	1	77.38a	9.21a	68.60a	72.60a	86.47a	638.99ab	789.42a
	2	76.89a	9.86a	56.56b	57.06b	83.81a	639.10ab	762.58a
	3	76.48a	14.14a	34.07c	34.90c	48.18b	668.38ab	751.49a
	4	76.29a	20.27a	24.09d	25.59d	44.40b	683.13ab	753.07a
	5	75.65a	17.85a	13.64e	15.33e	26.02c	730.00a	776.81a
	6	75.46a	11.80a	16.69e	15.30e	27.38c	750.73a	794.53a
	7	75.08a	16.81a	15.37e	12.93e	21.23c	770.31a	815.42a
	8	74.82a	11.44a	13.88e	10.12e	19.90cd	753.39a	788.82a
	9	74.47a	8.97a	9.22ef	6.30ef	14.31cd	713.04a	737.53a
	10	73.85a	9.04a	3.57f	2.46f	9.67d	707.79a	722.87a
Coração	11	73.16a	10.43a	4.05f	2.77f	8.56d	692.75ab	710.00a
	12	72.38a	9.23a	2.76f	1.69f	7.06d	665.20ab	678.87a
	13	70.48ab	22.84a	1.42f	0.66f	2.35e	664.42ab	689.34a
	14	68.29b	9.93a	0.61f	0.21f	4.77de	652.64ab	663.38a
	15	68.12b	21.89a	0.59f	nd	3.05e	644.34ab	666.82a
	16	66.84b	13.07a	nd	nd	3.35e	616.81ab	629.89a
	17	66.71b	19.07a	nd	nd	3.38e	596.95ab	616.02a
	18	64.90b	13.72a	nd	nd	3.38e	547.93b	561.65ab
	19	62.10bc	25.09a	nd	nd	4.60de	495.95b	521.04ab
	20	60.73bc	14.66a	nd	nd	3.03e	410.90b	425.56b
	21	57.95c	19.21a	nd	nd	1.70e	303.26c	322.47c
Cauda	22	55.14c	25.38a	nd	nd	3.61e	304.98c	330.35c
	23	51.29cd	27.43a	nd	nd	3.99de	226.75d	254.18cd
	24	47.54cd	26.40a	nd	nd	4.43de	171.11de	198.53d
	25	42.16d	37.86ab	nd	nd	4.27de	140.71de	167.11d
	26	37.80d	47.12b	nd	nd	4.32de	98.94e	146.06d
	27	32.31e	58.07bc	nd	nd	5.22de	69.81e	127.87de
	28	24.58ef	64.69c	nd	nd	6.83d	38.34f	103.02e
	29	20.75f	93.48d	nd	nd	7.31d	31.74f	125.23de
	30	15.97f	99.56d	nd	nd	7.99d	17.64f	117.20de
	31	11.65fa	136.48e	nd	nd	7.77d	12.91fa	149.39d
	32	7.75a	233.88f	nd	nd	8.60d	8.17a	242.05cd
	33	5.35a	320.97a	nd	nd	9.26d	6.70a	328.55c

¹ %v/v 20°C; ² mg/100ml álcool anidro.

Letras diferentes na coluna indicam diferença estatística significativa

A tendência de volatilização do etanol durante a segunda destilação (Figura 14) foi semelhante à da primeira destilação. As concentrações de etanol no destilado foram mais elevadas no início do processo de destilação, apresentando valores maiores em relação à primeira destilação em decorrência do maior teor alcoólico do *low wines*, 34,95% (v/v).

A acidez volátil (Figura 15) também manteve um comportamento semelhante ao encontrado na primeira destilação. Porém, devido à manutenção de um maior teor alcoólico do destilado ao longo do processo (Figura 14), o aumento na quantidade de ácido acético ocorreu principalmente nas frações finais do destilado. Como já citado anteriormente, o ácido acético possui forte interação com a água e fraca interação com o etanol. Bizelli (2000) observou que quando se inicia a segunda destilação com um líquido de elevado teor alcoólico, os ácidos se volatilizam em maior quantidade quando o teor de etanol diminui, e acabam se volatilizando em maior quantidade na fração “cauda”. Na Tabela 9 observa-se que a acidez volátil do destilado começou a aumentar significativamente somente a partir da fração 25, já dentro da fração “cauda” do destilado.

Como na primeira destilação, as curvas de volatilização dos aldeídos e dos ésteres se comportaram de forma semelhante (Figuras 16 e 17). Comparando a cinética de volatilização desses componentes na primeira e na segunda destilação, observou-se uma modificação na curva, para ambos os compostos, devido à maior concentração de etanol do *low wines*, comparativamente ao vinho da primeira destilação, tendo destilado esses componentes com maior intensidade logo no início do processo de destilação. Na Tabela 9 pode-se notar que os teores de aldeídos e de ésteres não foram mais determinados a partir da fração 16, de teor alcoólico 66,84% (v/v), diferentemente da primeira destilação, quando não foram mais determinados em teores de etanol inferiores a 30,42% (v/v).

Semelhantemente aos aldeídos e aos ésteres, a curva de volatilização do metanol (Figura 18) também apresentou maior concentração deste composto nas frações iniciais da destilação, mas mantendo o padrão citado por Leauté (1990), com presença durante toda a destilação, devido à sua solubilidade em álcool e em água ser semelhante.

A curva de volatilização dos álcoois superiores durante a segunda destilação (Figura 19) também foi semelhante à da primeira destilação (Figura 12). Um ponto a ser destacado é a redução da concentração de álcoois superiores na primeira fração do destilado da segunda destilação, 638,99mg/100ml de álcool anidro (Tabela 9), em comparação à concentração na primeira fração do destilado da primeira destilação, 1.205,14mg/100ml de álcool anidro (Tabela 8). Resultados semelhantes foram também observados por Boza (1996), mostrando que a dupla destilação contribui para a diminuição da concentração de álcoois superiores do destilado.

Figura 13 – Curva de volatilização do etanol durante a dupla destilação

Figura 14 – Curva de volatilização dos ácidos voláteis durante a dupla destilação

Figura 15 – Curva de volatilização dos aldeídos durante a dupla destilação

Figura 16 – Curva de volatilização dos ésteres durante a dupla destilação

Figura 17 – Curva de volatilização do metanol durante a dupla destilação

Figura 18 – Curva de volatilização dos álcoois superiores durante a dupla destilação

Figura 19 – Curva de volatilização dos congêneres durante a dupla destilação

4.4 Composição química da aguardente testemunha, do *low wines* e das frações “cabeça”, “coração” e “cauda” da aguardente duplamente destilada

A composição química da aguardente testemunha, do *low wines* e das frações “cabeça”, “coração” e “cauda” da aguardente é mostrada na Tabela 8.

Tabela 10 – Composição química da aguardente testemunha, do *low wines*, das frações “cabeça” e “cauda” e da aguardente (“coração”) obtida pela dupla destilação no alambique simples, seguindo a metodologia de destilação utilizada para a produção de whisky (PIGGOTT, 2003)

	Aguardente Testemunha	<i>Low wines</i>	Dupla destilação		
			“Cabeça”	“Coração”	“Cauda”
Teor Alcoólico ¹	42,16b	34,95b	77,38a	71,15a	30,12b
Cobre ²	3,41b	2,33b	9,02a	0,48c	1,19b
Acidez volátil ³	67,88a	44,58b	9,21c	11,62c	54,90a
Furfural ³	0,02c	0,16b	0,02c	0,16b	0,47a
Aldeídos ³	48,24ab	20,24b	68,60a	9,83c	nd
Ésteres ³	9,15b	11,18b	72,60a	12,47b	nd
Metanol ³	11,17b	22,21b	86,47a	12,61b	7,27b
Álcoois Superiores ³	745,46a	480,34c	638,99ab	616,02b	147,29d
Coeficiente de congêneres ³	868,70a	556,50b	789,42ab	650,10b	202,66c

¹ %v/v 20°C; ² ppm; ³ mg/100ml álcool anidro.

Letras diferentes na linha indicam diferença estatística significativa

O teor de aldeídos da aguardente testemunha, 48,24mg/100mL de álcool anidro, está bem acima do limite de 30mg/100mL de álcool anidro estabelecido pela legislação brasileira. O teor de álcoois superiores desta aguardente foi de 745,46mg/100mL de álcool anidro, valor bem superior ao limite máximo permitido que é de 360mg/100mL de álcool anidro. Este parâmetro influenciou o coeficiente de congêneres da aguardente testemunha, que foi de 868,70 mg/100mL de álcool anidro, também superior ao limite legal de 650 mg/100mL de álcool anidro (BRASIL, 2005a). Observou-se que, em relação aos compostos indicativos de qualidade química da bebida, tais como cobre, acidez volátil, aldeídos, álcoois superiores e coeficiente de congêneres, a aguardente

testemunha apresentou concentrações significativamente mais elevadas do que a aguardente duplamente destilada.

Em função do *low wines* ter apresentado concentração alcoólica superior à do vinho, 34,95% (v/v) contra 10,31% (v/v), respectivamente (Tabelas 7 e 10), a fração “coração” da aguardente duplamente destilada apresentou graduação alcoólica de 71,15% (v/v). Este valor está acima do limite estabelecido pela legislação vigente, que determina que para destilado alcoólico simples, que dará origem à aguardente, a concentração alcoólica deve estar entre 54 e 70% (v/v), a 20°C (BRASIL, 2005a). Segundo Bizelli (2000) e Franco (2008) a dupla destilação permite uma concentração maior de etanol no destilado, eliminando parte da água e de algumas substâncias consideradas contaminantes, como aldeídos, metanol, ácido acético, cobre e carbamato de etila, melhorando a qualidade sensorial da bebida.

A redução da concentração de cobre de 2,33 mg/L no *low wines* para 0,48 mg/L no “coração” da aguardente era esperada e está dentro dos parâmetros da legislação brasileira, que é de 5 mg/L. Segundo Rota (2008) a redução do teor de cobre em outras bebidas produzidas por dupla destilação, como conhaque e rum, ocorre devido ao maior teor alcoólico destes destilados, o que reduz a polaridade do meio, diminuindo a dissolução e o arraste dos sais de cobre presentes nas paredes do alambique. Bizelli (2000) comparou o processo de mono e bidestilação para produção de aguardente e obteve resultados estatisticamente significativos quanto à redução dos teores de cobre na aguardente bidestilada em relação à monodestilada.

O valor de acidez volátil do destilado da primeira destilação (*low wines*) foi de 44,58 mg/100 ml de álcool anidro e no destilado da dupla destilação foi de 11,62 mg/100 ml álcool anidro, valor bem abaixo do limite máximo permitido pela legislação, 150 mg/100 ml de álcool anidro (Tabela 1). A segunda destilação proporcionou, portanto, uma redução de 74% da acidez volátil do destilado. Segundo Bizelli (2000) os componentes que conferem acidez ao destilado apresentam baixa volatilidade em vinhos com alto teor alcoólico, volatilizando-se apenas nas frações finais da destilação, isto é, na fração “cauda”. Boza e Horii (1998) verificaram que a dupla destilação reduz o teor de acidez da cachaça, o que é favorável à melhoria do flavor do produto e à aceitação pelo consumidor.

A concentração de aldeídos no *low wines* (20,84 mg/100ml de álcool anidro) foi aproximadamente duas vezes maior do que a detectada no “coração” da segunda destilação (9,83 mg/100ml de álcool anidro). Em ambos os casos os valores encontrados estão abaixo do limite máximo permitido pela legislação, que é de 30 mg/100ml de álcool anidro. Essa diminuição na quantidade de aldeídos também se deve a maior concentração alcoólica do *low wines* (34,95% v/v), já que os aldeídos são solúveis em álcool e possuem relativo baixo ponto de ebulição (LEAUTÉ, 1990). Segundo Maia (1994) os aldeídos com até oito carbonos têm aromas penetrantes e enjoativos, sendo indesejáveis nas bebidas destiladas.

O furfural foi detectado tanto no *low wines* quanto no “coração” do destilado final (0,16 mg/100ml de álcool anidro), porém em concentração bem abaixo do limite máximo especificado pela legislação, que é de 5 mg/100ml de álcool anidro. Nota-se que o furfural, conforme descrito por Leauté (1990), se destilou principalmente ao final da dupla destilação, tendo comportamento típico de substância de “cauda”.

A concentração de ésteres da fração “coração” (12,47 mg/100ml de álcool anidro) foi ligeiramente superior à concentração de ésteres do *low wines* (11,18 mg/100ml de álcool anidro), ficando, porém, bem abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação (200 mg/100ml de álcool anidro) (BRASIL, 2005a). Portanto, inversamente ao que ocorreu com a maioria dos outros compostos químicos, a dupla destilação não proporcionou diminuição da quantidade de acetato de etila do destilado, que é o componente referência para quantificar o teor de ésteres na aguardente.

Em relação ao metanol, o processo de dupla destilação diminuiu o teor de álcool metílico na fração “coração”, passando de 22,21mg/100ml de álcool anidro no *low wines* para 12,61mg/100ml de álcool anidro na aguardente. Esta redução proporcionou o enquadramento do teor de metanol dentro do permitido pela legislação, que é de 20 mg/100ml de álcool anidro (BRASIL, 2005a). Bizelli (2000) observou em seu estudo sobre a condução da dupla destilação que, apesar de não encontrar diferenças estatisticamente significativas, houve uma tendência de redução dos níveis de metanol com a segunda destilação, provavelmente pela retirada da fração “cabeça”.

O teor de álcoois superiores tanto no *low wines* (480,34 mg/100ml de álcool anidro) quanto na fração “coração” (616,02 mg/100ml de álcool anidro) ficaram bem¹ acima do limite permitido pela legislação, que é de 360 mg/100ml de álcool anidro. Segundo Janzantti (2004) a quantidade de álcoois superiores é influenciada por fatores como a composição do meio, temperatura, nível de aeração e também pela linhagem da levedura, sendo a síntese de álcoois superiores estimulada pelo oxigênio e estando diretamente relacionada com o crescimento da levedura. Giudici; Zambonelli e Kunkee (1990) apud Silva (2006) testaram a capacidade de produção de álcoois superiores em 100 linhagens de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* e encontraram diferenças estatisticamente significativas, afirmando que a potencialidade de produção de álcoois superiores é uma característica individual de cada linhagem.

No caso deste trabalho, a linhagem da levedura pode ter sido o principal fator responsável pelo teor de álcoois superiores da aguardente ter ficado acima do limite estabelecido pela legislação. Segundo Alcarde¹, experimentos em desenvolvimento no Setor de Açúcar e Álcool da ESALQ/USP, com diferentes cepas de levedura, seguindo a mesma metodologia deste trabalho, têm mostrado que aguardentes produzidas com diferentes cepas apresentam diferentes concentrações de álcoois superiores (Anexo 1). A cepa Y-904 produziu a aguardente com maior concentração de álcoois superiores dentre as cepas testadas (informação verbal).

Ainda segundo Alcarde¹, a concentração de álcoois superiores, dentro de certos limites, não parece ser um parâmetro que interfere negativamente na qualidade de bebidas destiladas, pois análises de *single malt whiskys* e *cognac* (Anexo 2), mostraram que os mesmos apresentaram concentrações de álcoois superiores entre 438 a 478 mg/100ml de álcool anidro (informação verbal)..

Os teores de congêneres, 556,50 mg/100ml de álcool anidro para o *low wines* e 650,10 mg/100ml de álcool anidro para a fração “coração”, estão ambos dentro dos limites da legislação vigente no Brasil, que é de 200 a 650 mg/100ml de álcool anidro.

¹ ALCARDE, A.R. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

5 CONCLUSÕES

A técnica da dupla destilação, baseada na metodologia utilizada para a produção de *whisky*, proporcionou a melhoria da qualidade química da aguardente de cana-de-açúcar porque diminuiu os seus teores de cobre, acidez volátil, aldeídos e metanol, comparativamente à aguardente testemunha.

As curvas de volatilização dos compostos químicos ao longo do processo de dupla destilação da aguardente mostraram concentrações típicas dos componentes voláteis da fração “cabeça” (aldeídos, ésteres e metanol) e da fração “cauda” (acidez volátil e furfural).

REFERÊNCIAS

AMORIM, H.V.; BASSO, L.C.; LOPES, M.L. Sugar cane juice and molasses, beet molasses and sweet sorghum: composition and usage. In: INGLEDEW, W.M.; KELSALL, D.R.; AUSTIN, G.D.; KLUSPIES, C. **The alcohol textbook**. 5th ed. Nottingham: Nottingham University Press, 2009. Chap. 5, p. 39-46.

AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: E. Blücher, 1983. 243 p. (Biotecnologia, 5).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS – ABRABE 2008. Disponível em: <www.abrabe.org.br/cachaca.php> Acesso em: 20 jun. 2009.

BIZELLI, L.C. **Influência da condução da dupla destilação nas características físico-químicas e sensoriais da aguardente de cana**. 2000. 61p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

BOZA, Y.E.A.G. **Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana**. 1996. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

BOZA, Y.E.A.G.; HORII, J. Influência da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.4, out./dez. 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 13** de 29 de junho de 2005a. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 02 set. 2008.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 24** de 08 de setembro de 2005b. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 05 set. 2008.

_____. **Decreto nº 6.871** de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em: 02 ago. 2009.

CARDOSO, M. G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. 2.ed. Lavras: UFLA, 2006, 444 p.

CHAVES, J.B.P.; PÓVOA, M.E.B. A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. In: MUTTON, M.J.R.; MUTTON, M.A. (Ed.) **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: Fundação Estadual de Pesquisas Agronômicas, 1992. p.93-132.

CHERUBIN, R.A. **Efeitos da adição de benzoato de sódio na fermentação alcoólica para produção de aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 1998. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

FRANCO, C. De gole em gole, a cachaça ganha mercado. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 24 fev. 2002, Caderno de Economia, p. 12.

FRANCO, A.C. **Redestilação da cachaça**. 2008. 52 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2008.

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

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

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

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO **Portaria nº 126**, de 2005. Aprova o Regulamento de avaliação da conformidade da cachaça. Disponível em: <www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 03 set. 2008.

JANZANTTI, N.S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça**. 2004. 179p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

MAIA, A.B.R.A. Componentes secundários da aguardente. **STAB Açúcar Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.12, n.6, p. 29-34, jul./ago.1994.

MAIA, A.B.R.A.; CAMPELO, E.A.P. **Tecnologia da cachaça de alambique**. Belo Horizonte: SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS, 2005. 129 p.

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

_____. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, supl. p. 84-89, dez. 2008.

NAGATO, L. A. F.; NOVAES, F.V.; PENTEADO, M. V. C. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 37, n.1, p. 40-47, jan./jun. 2003.

NOGUEIRA, A.M.P.; VENTURINI FILHO, W.G. **Aguardente de cana**. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, 2005. 1v.

NOVAES, F.V. **Tecnologia da aguardente**. Piracicaba: Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, 1974. 143p.

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

OLIVEIRA, E.S. **Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade da aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais.** 2001. 135p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

A ORIGEM da cachaça. Disponível em:

http://www.acucaritamaratí.com.br/textos/cachaca_acucar.htm. Acesso em: 5 nov.2009.

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**, v. 28, n.1, p.193-199, jan./mar. 2008.

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

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. Whiskies. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Ed.) **Fermented beverage production.** 2nd ed. New York: Klumer Academic, 2003. chap.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.

RIBEIRO, C.A.F. **Potencialidades de diferentes linhagens de levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae* na tecnologia de aguardente de cana.** 1997. 106p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

ROTA, M.B. **Efeito da bidestilação na qualidade sensorial da cachaça.** 2008. 58 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2008.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS – SEBRAE/PE. **Cachaça**: análise de um empreendimento. Recife, 2001.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. **Resolução de 29 de novembro de 2006**. Define norma de padrões mínimos de qualidade para cachaça envelhecida, como base para certificação de produtos pelo sistema de qualidade de produtos agrícolas, pecuários e agroindustriais do Estado de São Paulo, instituído pela Lei 10.481 de 29/12/1999. Disponível em: <<http://www.codeagro.sp.gov.br>>. Acesso em: 26 mar. 2008.

SAS. Statistical Analysis System Institute. **Sas/Qc software**; usage and reference. 2.ed. th .Cary, 1996. 2v.

SILVA, C.L.C.; ROSA, C.A.; MAIA, A.B.R.A.; OLIVEIRA, E.S. Qualidade química e sensorial de cachaças produzidas com 4 linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* (floculante, não produtoras de H₂S e de referência). **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.24, n.2, p.405-422, jul./dez. 2006.

SILVEIRA, E. Brinde a cachaça. **Problemas Brasileiros**, São Paulo, n. 380, mar./abr. 2007. Disponível em: < <http://www.sescsp.org.br/sesc/revistas>>. Acesso em: 17 out. 2009.

SORATTO A.N.; VARVAKISII G.; HORII, J. A certificação agregando valor à cachaça do Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.4, out./dez. 2007.

SOUZA, P.A. **Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador**. 2009. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

STUPIELLO, J.P. Destilação do vinho. In: MUTTON, M.J.R.; MUTTON, M.A. (Ed.). **Aguardente de cana – produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 67-78.

VALSECHI, O. **Aguardente de cana de açúcar**. Livroceres, São Paulo: 1960. 120 p.

VARGAS, E. A.; GLÓRIA, M. B. Qualidade da aguardente de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.15, n.1, p. 43-46, 1995.

VILELA, A. F. **Estudo da adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de fábricas de cachaça de alambique.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WINDHOLZ, M.; BUDAVARI S; (Ed.) **The merck index:** an encyclopedia of chemicals and drugs. 9th Ed. Rahway: Merck & Co, 1976. 1835 p.

YOKOYA, F. **Fabricação da cachaça de cana.** Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello, 1995. 92 p.

ZAGO, E.A.; SILVA, L.F.L.F.; BERNARDINO, C.D.; AMORIM, H.V. **Métodos analíticos para o controle de produção de álcool e açúcar.** 2 ed. Piracicaba: Fealq, 1996. 194p.

ANEXOS

ANEXO 1 – Composição química da fração “coração” de aguardentes obtidas por fermentação com diferentes cepas comerciais da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e dupla destilação em alambique simples, seguindo a metodologia da presente pesquisa

	CA-11	Y-904	BG-1	PE-2	SA-1	CAT-1
Teor Alcoólico*	65,81a	67,15a	64,89a	66,67a	66,12a	66,17a
Acidez volátil**	23,67b	11,62c	47,14a	19,98b	14,83bc	22,81b
Aldeídos**	18,52a	14,32a	16,10a	15,31a	15,78a	16,89a
Ésteres**	9,40c	12,47bc	15,49b	10,71c	23,72a	15,74b
Furfural**	0,20ab	0,16b	0,18b	0,21ab	0,11c	0,25a
Álcool n-propílico**	14,94c	25,65b	18,33c	38,54a	31,15ab	30,31ab
Álcool iso-butílico**	35,47e	174,59a	52,45d	170,24a	148,66b	118,26c
Álcool iso-amílico**	145,31d	415,78a	75,95e	222,38c	362,50b	210,41c
Álcoois Superiores**	195,72e	616,02a	146,74e	431,16c	542,31b	358,98d
Coefficiente de congêneres**	247,51c	654,59a	225,65c	477,37b	596,75a	414,67b
Metanol**	6,66b	12,34a	7,14b	9,18ab	8,74ab	6,85b

*%v/v 20°C; ** mg/100mL de álcool anidro.

Fonte: Informação verbal: André Ricardo Alcarde. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

ANEXO 2 – Composição química de *Whiskys* e *Cognac*

	Etanol ₁	Cobre ₂	Acidez ₃	Furfural ₃	Aldeídos ₃	Ésteres ₃	Metanol ₃	Álcoois superiores ₃	Congêneres ₃
<i>Whisky</i> A	41,00	1,60	64,38	1,93	10,94	26,39	5,06	468,34	571,98
<i>Whisky</i> B	40,92	1,28	67,61	1,26	8,64	27,13	4,35	478,78	583,42
<i>Cognac</i>	40,52	3,04	86,33	2,20	7,97	40,44	11,38	438,61	575,54

Whisky A: Glen Deveron Pure Highland Single Malt Aged 10 Years, William Lawson Distillers Ltd, Scotland.

Whisky B: Aberfeldy Single Highland Malt Scotch Whisky Aged 12 Years, Aberfeldy Distillery, Scotland.

Cognac: Remy Martin Fine Champagne Cognac VSOP, CLS Remy Cointreau, France.

Obs: 1 em %v/v 20°C; 2 em ppm; 3 mg/100ml álcool anidro.

Fonte: Informação verbal: André Ricardo Alcarde. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”