Felipe Augusto Thobias Serafim

Ácidos Orgânicos em Aguardentes de Cana de Açúcar.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

**São Carlos
2010**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha tia Maria Lúcia Thobias, meu tio Mauro Luís Thobias, meu irmão Fabrício Thobias Serafim, minha namorada Ana Paula Pedrolongo, minha mãe Maria de Lourdes Thobias Serafim e amigos. Estes, sempre foram a base estrutural e emocional durante esses anos de vida. Principalmente à minha mãe por lutar e acreditar veementemente neste momento.

EPÍGRAFE

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original"

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por guiar-me nos momentos difíceis e dar-me a paz quando necessário.

À Ana Paula Pedrolongo, pela sua atenção e compreensão, além da amável companhia.

Aos amigos de infância e do Samba: Cleri, Thiago, Fabinho, Cris, Taís, Rogério, Guigui, Dani, Sapo, Marreta, Nando, Bolão, Nenê, Érik, Eduardo, Claudia, Paula, Sônia, Thaur e André Giola (In Memoriam).

Aos grandes amigos do LDQA, que sempre me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho: Carlão, Alexandre(Itapira), Wendel, André, Fernanda, Silmara e ao Prof. Dr. Daniel Cardoso.

Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco pela orientação, conselhos, ensinamentos e também pela amizade.

Aos vários amigos que fiz durante a graduação no IQSC – USP (Turma 2003): Silvio (Juba), Guilherme (Maringá), Gustavo (Tio Chico), Ricardo Escriptório (Óffice), Daniel (Koxonha), Daniel (Scoob), Klaus (Palito), Evandro (Esponja), Maurício (Bob), Maykel (Gersão), Thiago (Joe), Rafael (Slot), Rafael (Nervão), Rafael (Miagui), Denis (MP), Pietro (Sardinha), Gustavo (Barba), Silvia (Silvinha), Guto (Fima), Willian, Regina, Analine, Karen, Ana Maria, Suellen, Thaís, Monise entre outros.

Aos amigos que fiz durante o mestrado no IQSC – USP: Baixinho, Zé, Magão, Cleyston, Rafael, Natalinha, Evânia, Camila, Henrique, Forbes, Ulisses entre outros.

À secretárias Veroneide e Karina e à química Ivonete, pelos momentos de alegria.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii

1. INTRODUÇÃO

1.1	Aguardente	16
1.1.1	História da Aguardente.....	16
1.1.2	Regulamentação da Aguardente de Cana de Açúcar.....	17
1.1.3	Mercado.....	19
1.2	Destilação da Caldo de Cana Fermentado (Vinho) Durante a Produção de Aguardente.....	22
1.2.1	Aguardentes Destiladas em Colunas e em Alambique.....	23
1.3	Estudos Anteriores.....	25
1.4	Ácidos Orgânicos	26
1.4.1	Origem dos ácidos orgânicos nas bebidas alcoólicas.....	29
1.5	Análise Multivariada (Quimiometria)	36
1.5.1	Análise de Componentes Principais.....	36
1.5.2	Análise Hierárquica de Grupos.....	37

SUMÁRIO

2	Objetivos.....	39
3	Parte Experimental.....	40
3.1	Amostras Analisadas.....	40
3.2	Reagentes.....	41
3.3	Procedimento analítico.....	41
3.4	Condições Cromatográficas.....	43
4.	Resultados e Discussão.....	44
4.1	Aguardente de Alambique e de Coluna.....	46
4.2	Perfil dos Ácidos Orgânicos nas Frações “Cauda”, “Coração” e “Cabeça”.	52
4.3	Determinação de Ácidos Orgânicos em Aguardentes Descansadas e Envelhecidas.....	64
4.3.1	Correlação entre o Perfil Sensorial da Aguardente e sua Composição Ácida.....	70
5	Conclusão.....	75
6	Referências Bibliográficas.....	77

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo Brasileiro de Bebidas.....	20
Figura 2. Principais Países Importadores de Cachaça.....	21
Figura 3. Coluna de destilação de aguardente.....	23
Figura 4. Alambique.....	24
Figura 5. Roda dos Aromas.....	28
Figura 6 – Glicólise. Conversão da glicose em duas moléculas de piruvato. Em condições anaeróbicas na presença de leveduras, observa-se a fermentação alcoólica. Na presença de bactérias, ocorre a fermentação láctica.....	31
Figura 7 – Ciclo de Krebs. Produção de ácidos orgânicos à partir de inibidores enzimáticos.	32
Figura 8. Produção de ácido citramálico através do metabolismo do ácido itacônico pelo <i>Aspergillus terreus</i>	33
Figura 9 - Biossíntese dos ácidos graxos.....	35
Figura 10. Reação de derivatização entre <i>MSTFA</i> e ácidos orgânicos.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 11 - Cromatograma dos 15 ácidos orgânicos derivatizados com MSTFA obtido através da análise em um *CG-FID*, utilizando-se uma coluna HP-5. **A** = solução padrão; **B** = fração “cabeça” ; **C** = fração “coração”; **D** = fração “cauda” do destilado de alambique. 1 = Ácido Lático (TMS)₂; 2 = Ácido Glicólico (TMS)₂; 3 = Ácido Pirúvico (TMS); 4 = Ácido Oxálico (TMS); 5 = Ácido Malônico (TMS)₂; 6 = Ácido Succínico (TMS)₂; 7 = Ácido Nonanóico (TMS) - Padrão interno ; 8 = Ácido Glutárico (TMS)₂; 9 = Ácido Cáprico (TMS); 10 = Ácido Citramálico (TMS)₃ ; 11 = Ácido Málico (TMS)₃ ; 12 = Ácido Láurico (TMS) ; 13 = Ácido Ácido Citrico (TMS)₄ ; 14 = Ácido Mirístico (TMS) e 15 = Ácido Palmítico.....45

Figura 12 - Comparação dos valores de medianas de concentração dos ácidos orgânicos presentes nos destilados de alambique (coração) e de coluna em amostras oriundas do mesmo mosto fermentado.....48

Figura 13 - Gráfico de “Scores” da Análise dos Componentes Principais (● coluna; Δ alambique).....50

Figura 14. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais.....51

Figura 15. Valores de medianas de concentração para os teores de ácidos orgânicos presentes nas três frações dos destilados de alambique, para quinze amostras distintas.....52

Figura 16. Gráfico de “Scores” das 3 frações do destilado, obtido pela Análise dos Componentes Principais. (X cabeça ;● coração; Δ cauda).....54

Figura 17. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais.....58

Figura 18 – Dendrograma das variáveis (ácidos orgânicos) da análise de *HCA* aplicado aos resultados das amostras das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” do destilado produzido em alambique.....60

Figura 19 – Dendrograma de observação (amostras) da análise de *HCA* aplicado nas amostras das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” do destilado produzido em alambique.....61

LISTA DE FIGURAS

Figura 20. Valores das medianas das concentrações para os teores de ácidos orgânicos presentes nas aguardentes descansadas e envelhecidas, para 48 amostras distintas.....64

Figura 21. Comparação entre os valores das medianas das concentrações para os teores de ácidos orgânicos presentes nas aguardentes descansadas e envelhecidas, para 48 amostras distintas.....65

Figura 22 - Gráfico de “*Scores*” da Análise dos Componentes Principais. Concentração de ácidos orgânicos das aguardentes descansadas e envelhecidas (● Descansadas; Δ Envelhecidas).....66

Figura 23 - Gráfico de “*Loading*” da Análise dos Componentes Principais. Concentração de ácidos orgânicos das aguardentes descansadas e envelhecidas.....67

Figura 24. Gráfico de “*Scores*” da análise dos componentes principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes descansadas (● Boas; ■ Intermediárias; ◆ Ruins).....71

Figura 25. Gráfico de “*Loading*” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes descansadas.....72

Figura 26. Gráfico de “*Scores*” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes envelhecidas (■ Excelentes; ● Boas; ◆ Intermediárias; ▲ Ruins).....73

Figura 27. Gráfico de “*Loading*” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes envelhecidas.....74

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e requisitos de qualidade segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (Instrução Normativa, nº 13, de 29/06/2005).....	19
Tabela 2 - Porcentual de Produção de Aguardente “Industrial” dos Estados Brasileiros.....	21
Tabela 3 – Aroma e sabor dos ácidos orgânicos e seus respectivos limiares de percepção.....	29
Tabela 4 - Método de agrupamento no espaço n-dimensional utilizado na medição da distância entre grupos.	38
Tabela 5 - Limite de detecção e percentual de recuperação das metodologias utilizadas na determinação dos ácidos.....	43
Tabela 6 - Concentração mediana dos ácidos orgânicos em amostras de aguardentes da fração coração de alambiques e de colunas oriundas do mesmo vinho.	49
Tabela 7 - Valores das médias e medianas de concentração (mg/ 100 mL de A.A) dos ácidos analisados nas frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” do destilado.....	53
Tabela 8 - Concentração de ácidos orgânicos (mg/100 mL de AA) nas três frações do destilado de Alambique.....	55
Tabela 9 - Valores médios e de mediana da concentração dos quatro descritores das amostras correspondentes a cada fração do destilado de Alambique e dos seus respectivos “outliers”.....	62
Tabela 10 - Concentração mediana dos ácidos orgânicos em amostras de aguardentes envelhecidas e descansadas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 11 – Notas dos índices de preferência globais e hedônicas e algumas
variáveis da produção de aguardente de cana de
açúcar.....85

RESUMO

A fim de contribuir para o conhecimento da composição química da aguardente de cana de açúcar e da eficiência de algumas etapas de sua produção, verificou-se o perfil qualitativo e quantitativo de 15 ácidos orgânicos (ácidos acético, láctico, glicólico, pirúvico, oxálico, malônico, succínico, glutárico, capríco, citramálico, málico, láurico, cítrico, mirístico e palmítico) num total de 98 amostras de aguardentes, sendo 15 delas (destiladas e coletadas diretamente de alambiques), para cada fração de “cabeça”, “coração” e “cauda”. Destas, cinco amostras (oriundas do mesmo vinho) também foram destiladas tanto em colunas quanto em alambiques, para efeito de comparação. As demais são aguardentes prontas para o consumo, as quais foram atribuídas as qualidades de envelhecidas e descansadas.

O objetivo deste trabalho é conhecer os perfis químicos qualitativo e quantitativo dos ácidos orgânicos em aguardentes de cana de açúcar, procurando correlacioná-los com o processo de destilação da bebida.

O método de análise dos ácidos orgânicos consiste numa pré-concentração da amostra através da secagem completa de 20 mL de aguardente à temperatura ambiente e posterior adição de 200 μ L de solução derivatizante. Um cromatógrafo para fase gasosa (CG) Hewlett-Packard modelo 5890, equipado com detector de ionização por chama, e uma coluna capilar DB-5 (5%-Phenyl-methylpolysiloxane) com dimensões de 50 m x 0,20 mm x 0,33 μ m, foram utilizados durante a execução do trabalho. Para o tratamento dos resultados analíticos, efetuou-se a aplicação de métodos multivariados de análises (quimiometria), a fim de se observar tanto as similaridades entre os destilados de alambiques e colunas, quanto as frações de “cauda”, “coração” e “cabeça”, do destilado de alambique, como também observar

RESUMO

as correlações entre a análise sensorial de aguardentes envelhecidas e descansadas, com os teores ácidos das mesmas.

ABSTRACT

ABSTRACT

In order to contribute to the knowledge of sugar cane spirits chemical composition and better understanding of the different distillation process during beverage's production, the qualitative and quantitative profile of 15 organic acids (acetic, lactic, glycolic, pyruvic, oxalic, malonic, succinic, glutaric, capric, citramalic, malic, lauric, citric, myristic and palmitic) have been studied in 98 sugar cane spirits samples. Fifteen of them (distilled and collected directly from alembics) for each fraction "head", "heart" and "tail". Five of these samples (obtained from the same wine) were distilled in both columns and stills, for comparison effect.

The aim of this work is know the qualitative and quantitative chemistry profiles of organic acids in sugarcane spirits, correlate them with distillation process of drink.

The methodology adopted for organic acids analysis was based on sample pre-concentration through complete drying 20 mL of spirit at room temperature and subsequent addition of 200 μ L derivatizing solution. Hewlett-Packard 5890 model gas chromatograph (GC) equipped with flame ionization detector and capillary column DB-5 (5%-Phenyl-methylpolysiloxane) with dimensions of 50 m x 0.20 mm x 0.33 μ m was used in this study.

Multivariate analysis methods (chemometrics) were applied to the analytical results in order to observe similarities between alembic and column spirits, three fractions from alembic distillate and to evaluate the correlation

ABSTRACT

between sensory analysis proprieties of aged and “rested” sugarcane spirits and to their acids contents.

1. INTRODUÇÃO

1.2 Aguardente

1.1.1 História da Aguardente

A aguardente, destilado oriundo da fermentação do caldo de cana de açúcar, seguido pela destilação do mesmo caldo fermentado (vinho), foi desenvolvida pelos escravos dos engenhos de açúcar, localizados na Capitania de São Vicente em meados do século XVI. Para a sociedade da época, era considerada uma bebida de baixo *status* devido ao fato de seu consumo se dar, então, apenas entre escravos e brancos pobres; enquanto que a elite brasileira desta mesma época preferia vinhos e a bagaceira (aguardente de bagaço de uva) trazidos de Portugal. Com o passar do tempo, à medida que os engenhos de cana-de-açúcar foram se espalhando pelo território, aumentava-se proporcionalmente o número de apreciadores da aguardente e, dessa forma, foi se tornando a bebida alcoólica mais consumida no Brasil Colônia.¹

Ao perceber a diminuição do lucro proveniente da arrecadação de impostos sobre o vinho e a bagaceira, a Corte Portuguesa proibiu a produção, comercialização e consumo da bebida brasileira, sob a justificativa de que a ingestão da cachaça pelos escravos poderia ameaçar a segurança e a ordem da Colônia e, também, o rendimento dos trabalhadores das minas de ouro e do comércio local. Como na prática não se conseguiu acabar com sua produção, em

INTRODUÇÃO

meados do século XVIII, a Corte Portuguesa decidiu taxar a venda do destilado; porém não obteve sucesso, uma vez que nem a produção e nem o consumo da bebida foram coibidos. A aguardente tornou-se assim um símbolo nacional de resistência contra a dominação portuguesa.^{1,2}

Quando o produto começou a ganhar força entre as demais classes sociais, alguns setores da elite e da classe média do século XIX e início do XX iniciaram um movimento contra a cachaça, uma vez que eles buscavam uma identidade mais próxima à do continente europeu. A perseguição a essa bebida impetrada por esses grupos durou longos anos. O fim da resistência a sua aceitação do deveu-se ao movimento cultural intitulado Semana de Arte Moderna de 1922, que, buscando a total identidade da arte e dos costumes com a cultura brasileira, possibilitou a valorização da cachaça e sua recondução ao posto de símbolo da cultura nacional.^{1,2}

1.1.2 Regulamentação da Aguardente de Cana de Açúcar.

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a aguardente de cana de açúcar 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, podendo ser adicionada de açúcares até 6g/L expressos em sacarose. Já a 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

INTRODUÇÃO

destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo também ser adicionada de açúcares até 6g/L, expressos em sacarose. Se a concentração de açúcar estiver na faixa de 6 – 30 g/L, o produto terá sua denominação acrescida da expressão adoçada.³

Segundo a classificação acima mencionada, pode-se observar que a cachaça é um subconjunto do conjunto aguardente de cana de açúcar, o que demonstra a fragilidade da legislação vigente sob o ponto de vista técnico. Isto fica mais evidente ao se considerar que as características sensoriais da bebida são determinadas principalmente pela presença dos seu compostos secundários, aspecto este em que a legislação é, na melhor das hipóteses, restrita.

A cachaça, além de ter água e etanol como componentes principais (98%), possui também outros compostos em concentrações minoritárias, conhecidos como compostos secundários ou congêneres (acidez total expressa em ácido acético, ésteres, aldeídos totais expressos em acetaldeído, furfural, 5-hidroxi-metilfurfural e alcoóis superiores), os quais não poderão ser inferiores a 200mg e superiores a 650mg por 100ml de álcool anidro segundo a legislação. Os demais compostos presentes na cachaça são chamados de contaminantes orgânicos como o carbamato de etila, metanol, entre outros. Tais compostos são oriundos do processo de fermentação do mosto e da posterior destilação do vinho e são responsáveis pelo aroma e sabor particular da bebida. Alguns deles são monitorados pela legislação brasileira, a fim de se estabelecer um padrão mínimo de qualidade para a produção de aguardente. Os limites de concentração para os mesmos encontram-se na Tabela 1.³

INTRODUÇÃO

Tabela 1 - Composição química e requisitos de qualidade, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (Instrução Normativa, nº 13, de 29/06/2005).

Produtos Secundários	Unidade	Máximo Permitido *
Acidez volátil expressa em ácido acético.	mg/ 100 mL de AA ^a	150
Ésteres totais, expressos em acetato de etila.	mg/ 100 mL de AA	200
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural	mg/ 100 mL de AA	5
Soma de Alcoóis Superiores	mg/ 100 mL de AA	360
Aldeídos totais, em acetaldeído	mg/ 100 mL de AA	30
Contaminantes Orgânicos		
Álcool metílico	mg/ 100 mL de AA	20
Carbamato de etila	µg/l	150
Acroleína (2-propenal)	mg/ 100 mL de AA	5
Álcool sec-butílico (2-butanol)	mg/ 100 mL de AA	10
Álcool n-butílico (1-butanol)	mg/ 100 mL de AA	3
Contaminantes Inorgânicos		
Cobre	mg/l	5
Chumbo (Pb)	µg/l	200
Arsênio (As)	µg/l	100

* Concentração de Compostos representados em mg/100 mL de álcool anidro.

^a AA = Alcool Anidro.

1.1.3 Mercado

O consumo de aguardente em território brasileiro perde somente para o de cerveja (Figura 1). A produção nacional é em torno de 1,3 bilhão de litros por ano e o país conta com mais de cinco mil marcas diferentes e cerca de 40 mil produtores, sendo 98% destes, micro e pequenos produtores. ⁴ O setor aquece o movimento

INTRODUÇÃO

financeiro, criando empregos e riqueza nas indústrias, bares, restaurantes, casas noturnas e hotéis. Tal movimento, é hoje estimado em R\$ 2 bilhões de faturamento, respondendo por 600 mil empregos diretos e indiretos.⁴

Figura 1. Consumo Brasileiro de Bebidas. ⁴

Entre os estados produtores de cachaça destacam-se São Paulo, Pernambuco e Ceará, que são responsáveis por quase toda produção de cachaça industrial (Tabela 2). Já os Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Bahia e também o de São Paulo concentram a produção de aguardente “artesanal”, sendo que o estado mineiro e fluminense contribui com quase 50% de toda a produção de cachaça de alambique (300 milhões de litros) em território nacional. ⁵

INTRODUÇÃO

Tabela 2 - Porcentual de Produção de Aguardente “Industrial” dos Estados Brasileiros.⁵

Estados	Produção (%)
São Paulo	45%
Pernambuco	12%
Ceará	11%
Rio de Janeiro	8,0%
Goiás	8,0%
Minas Gerais	8,0%
Paraná	4,0%
Bahia	2,0%
Paraíba	2,0%

Segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça, as exportações desta bebida cresceram aproximadamente 18% em valor e 20% em volume, entre os anos de 2007 e 2008, gerando uma receita de US\$ 16 milhões. A Alemanha, seguida dos Paraguai e Estados Unidos, é a principal importadora da aguardente brasileira (Figura 2).⁴

Figura 2. Principais Países Importadores de Cachaça.⁴

1.2 Destilação do Caldo de Cana Fermentado (Vinho) Durante a Produção de Aguardente

A produção de aguardente de cana de açúcar no Brasil é fruto de tradição centenária, envolvendo pequenas companhias familiares, destilarias de grande e médio porte, distribuidores independentes, exportadores e importadores. A produção pode ser segmentada em cinco fases distintas: a colheita da cana, a obtenção e o preparo do mosto, a fermentação, a destilação do vinho (caldo de cana fermentado) e o envelhecimento, sendo este último opcional¹. Dentre essas etapas, a fermentação do mosto e a posterior destilação do vinho são muito importantes para a obtenção de uma bebida com qualidades químicas e sensoriais superiores.^{6,7}

O processo de destilação é fundamentado no conhecimento da volatilização de substâncias, objetivando especialmente a purificação ou a formação de novos produtos, devido à decomposição das frações do destilado por meio de seu aquecimento, condensando-os a seguir. No caso da produção da aguardente, após

INTRODUÇÃO

concluída a fermentação do mosto, obtém-se o vinho, que geralmente é destilado tanto em colunas de aço inoxidável quanto em alambiques de cobre.

1.2.1 Aguardentes Destiladas em Colunas e em Alambiques

Conforme o que foi dito acima, a produção de aguardente em larga escala, também chamada de aguardente “industrial”, é realizada em colunas de aço inoxidável, na qual não há separação do destilado em frações. Trata-se de um processo contínuo de destilação em que a entrada do vinho na coluna (Figura 3) e as respectivas saídas do destilado e do vinhoto da mesma ocorrem simultaneamente, mas em partes diferentes da coluna. Neste caso, de cada tonelada de cana-de-açúcar processada podem ser obtidos de 140 a 170 litros de aguardente a 47,5% de etanol em volume, a 20°C (cerca de 15%) do volume de vinho). Influenciam este rendimento o grau de maturação da cana-de-açúcar e as conseqüentes eficiências nas fases de extração do caldo, fermentação do mosto e destilação do vinho.

Figura 3. Coluna de destilação de aguardente. ⁸

INTRODUÇÃO

Por outro lado, na produção da aguardente em pequena escala, também chamada de aguardente “artesanal”, a destilação ocorre em batelada nos denominados alambiques (Figura 4). Durante o processo, o destilado é separado em três diferentes frações. A primeira é denominada “cabeça” e seu teor alcoólico varia entre 55 e 65% em volume, a 20°C, sendo o volume coletado correspondente a 5 a 10% do volume total destilado. A segunda fração, o “coração” (parte nobre do destilado), possui teor alcoólico entre 43 a 45% em volume, a 20°C, correspondendo a 75 a 80% do volume destilado; e, a última fração, denominada “cauda” ou “água fraca”, começa a ser coletada quando o teor alcoólico do destilado que flui na bica do alambique é da ordem de 38% em volume, a 20°C, estendendo-se até que o seu volume atinja cerca de 10% do destilado total produzido. Nestas pequenas unidades, a cada tonelada de cana processada, podem ser obtidos de 80 a 120 litros de aguardente (fração “coração”), em função também da eficiência das três fases operacionais do processo acima mencionado.⁹⁻¹¹

Figura 4. Alambique.¹²

Embora a fermentação e a destilação tenham sido introduzidas empiricamente no país há quase cinco séculos¹⁰, não existe na prática, principalmente junto aos pequenos produtores, uma uniformidade quanto à

condução do processo fermentativo e, tampouco, em relação ao critério utilizado na separação das frações dos seus destilados em alambique.

1.3 Estudos Anteriores

A formação, detecção e quantificação dos compostos secundários que podem influenciar na qualidade da aguardente são, há quatorze anos, objetos de investigação do Laboratório de Desenvolvimento da Química da Aguardente (LDQA), no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), com o intuito de contribuir para um melhor conhecimento do perfil químico (mineral e orgânico) da aguardente.

Para tanto, o LDQA tem proposto novas metodologias para análise química rotineira, como também tem se dedicado a estudos que contribuem para a compreensão da “química da cachaça” e de outras bebidas destiladas. Estes estudos permitiram ao LDQA melhor descrever os componentes secundários presentes na cachaça, ácidos carboxílicos,^{13,14} alcoóis e ésteres,¹⁵ carbamato de etila,¹⁶ aldeídos e cetonas,¹⁷ compostos sulfurados,¹⁸ metais e compostos fenólicos,¹⁹ hidrocarbonetos policíclicos aromáticos^{20,21} e aminoácidos.²²

1.4 Ácidos Orgânicos

As moléculas de ácidos orgânicos são caracterizadas pela presença do grupo carboxila ($-\text{COOH}$) em sua estrutura. Tratam-se de ácidos fracos nos quais o grupo carboxila libera prótons suficientes em água, justificando as propriedades ácidas destes compostos.²³

Devido a importância da manutenção do valor e da qualidade nutricional de uma grande variedade de alimentos e bebidas, os ácidos orgânicos estão entre as substâncias mais analisadas neste tipo de substrato²⁴. A presença destes compostos nos alimentos é devida ou a processos bioquímicos, ou à sua adição como acidulantes, estabilizantes e/ou preservativos, ou a atividade de microrganismos (principalmente leveduras e bactérias).²⁴ Destacam-se por exercerem forte influência sobre a qualidade e as propriedades sensoriais das bebidas e a estabilidade do mosto durante a etapa fermentativa.^{14,25,26} Os sabores ácido, picante e irritante da sidra estão relacionados com a concentração de ácido láctico e acético respectivamente.²⁴ Já os ácidos graxos se enquadram na categoria de aromas gordurosos e de ranço de acordo com a Figura 5. Os ácidos podem exibir outras propriedades sensoriais como por exemplo o ácido cítrico, que apresenta características doce e ácida; já o ácido succínico apresenta gosto salgado e amargo.²⁴

INTRODUÇÃO

Os limiares de percepção dos ácidos fórmico, málico e succínico são elevados com o aumento do pH, enquanto que os ácidos acético, butírico e láctico apresentam comportamentos opostos. O motivo desse fenômeno ainda não está bem estabelecido.²⁴ Na Tabela 3, encontram-se os limiares de percepção de alguns ácidos orgânicos e os respectivos sabores e aromas dos mesmos.

Figura 5. Roda dos Aromas (Adaptado da referência 27).

Eles podem diferir quanto ao poder antimicrobiano e/ou fungicida, potencial de ação sobre determinado microrganismo, palatabilidade, local de ação (maior ou menor pH) e poder acidificante. As moléculas dos ácidos podem penetrar nas células dos microrganismos por difusão simples, interferindo no metabolismo das mesmas, alterando a reposição e a absorção de nutrientes e o crescimento celular, acidificando o citoplasma e comprometendo sua funcionalidade celular.²⁸

INTRODUÇÃO

Tabela 3 – Aroma e sabor dos ácidos orgânicos e seus respectivos limiares de percepção.²⁹

Ácidos Orgânicos	Aroma e/ou Sabor	Limiares de Percepção
Fórmico	Azedo, adstringente	46 ppm
Acético	Vinagre, azedo	10 ppm
Propiônico	Ranço, queijo	5 ppm
Butírico	Ranço, azedo	240 ppb
Valérico	Ranço, azedo, nozes, queijo	940 ppb
Hexanóico	Ranço, azedo, queijo,	93 ppb
Octanóico	Desagradável, ranço, azedo	910 ppb
Decanóico	Desagradável, ranço	2,2 ppm
Láurico	Oleoso;	-
Mirístico	Oleoso, ranço,	10 ppm
Palmítico	Sem sabor; Inodoro	10 ppm
Lático ^a	Azedo	36 ppm
Málico	Picante, fracamente amargo	67 ppm
Pirúvico ^a	Azedo, Pungente	246,6 ppm
Succínico	Azedo	34 ppm
Cítrico	Salgado, Picante	442 ppm
Glutárico	a	a
Citramálico	a	a
Malônico	a	a
Oxálico	a	a
Glicólico	a	a

a = não há informações.

1.4.1 Origem dos ácidos orgânicos nas bebidas alcoólicas.

Os ácidos orgânicos são formados durante a etapa de fermentação do mosto, na qual ocorre a formação de etanol e do gás carbônico como compostos majoritários, por meio do metabolismo da sacarose pelas leveduras. Sua presença

INTRODUÇÃO

no destilado está também relacionada aos cuidados dispensados durante a produção da bebida. Os ácidos acético e láctico geralmente estão associados principalmente à contaminação do mosto por microrganismos do gênero *Acetobacter* e *Lactobacillus* respectivamente.³⁰⁻³² Portanto, ambos também podem ser indicadores dos controles antisséptico e de temperatura utilizados pelos produtores no decorrer do processo fermentativo. A contaminação da cana de açúcar ou do próprio mosto, seja durante a estocagem ou no caldo, permite que parte do substrato torne-se passível de fermentações secundárias.

A produção do ácido láctico ocorre nas mesmas condições da fermentação alcoólica nas quais, em condições anaeróbicas, as bactérias presentes no mosto convertem as moléculas de piruvato, gerado durante a etapa de glicólise, em lactato e, quando na presença apenas de leveduras, o piruvato é convertido em etanol (Figura 6).

INTRODUÇÃO

Figura 6. Glicólise. Conversão da glicose em duas moléculas de piruvato. Em condições anaeróbicas na presença de leveduras, observa-se a fermentação alcoólica. Na presença de bactérias, ocorre a fermentação láctica.^{33,34}

Segundo o Ciclo de Krebs, em condições aeróbicas, a molécula de piruvato passa por uma série de oxidações cumulativas, gerando CO₂, água e energia (32 ATPs). Durante esta etapa, e os ácidos dicarboxílicos (succínico, fumárico, málico, oxalacético) e também o ácido pirúvico, cítrico e aconítico, podem ser formados devido à presença de inibidores enzimáticos.³⁵

Nesse processo, ocorre a descarboxilação oxidativa do piruvato, originando a acetil coenzima A (acetil-CoA), iniciando-se o Ciclo de Krebs. Durante o desenvolvimento desse ciclo, a molécula de oxalacetato reage com a acetil-Coa formando citrato, que, após duas descarboxilações oxidativas consecutivas, dá origem ao ácido succínico. Este, por sua vez, é oxidado e em seguida hidrolisado,

INTRODUÇÃO

gerando o ácido málico, o qual é oxidado, regenerando o oxalacetato, fechando o ciclo (Figura. 7). A hidrólise catalítica do oxalacetato conduz a formação do ácido oxálico e ácido acético, respectivamente, principalmente devido a presença de fungos.³⁶

Figura 7. Ciclo de Krebs. Produção de ácidos orgânicos à partir de inibidores enzimáticos.^{33,34}

INTRODUÇÃO

Quanto à presença do ácido citramálico, estudos sobre o caminho metabólico do ácido itacônico sintetizado por fungos (*Aspergillus terreus*), cujo precursor é o ácido cis-aconítico, propõem que o ácido itacônico seja convertido em ácido pirúvico e acetil-CoA, sendo o ácido citramálico um dos intermediários do processo (Figura. 8).^{37,38}

Figura 8. Produção de ácido citramálico através do metabolismo do ácido itacônico pelo *Aspergillus terreus*.³⁸

Já a presença dos ácidos graxos no destilado deve-se à sua formação na etapa aeróbica do mosto, na qual a levedura sintetiza a biomassa para seu crescimento populacional.³⁹ A falta de uma decantação eficiente do vinho ao final do processo fermentativo, permite um aumento de leveduras presentes no interior do destilador, resultando no aumento da concentração de ácidos graxos no destilado⁴⁰. A presença de seus respectivos ésteres confere características sensoriais

INTRODUÇÃO

diferenciadas à bebida, agregando a ela aromas e sabores frutados e achocolatados.²⁹⁻³⁰

A síntese dos ácidos graxos ocorre por meio da condensação de duas unidades de carbono oriundas da molécula de malonil-CoA originando majoritariamente, moléculas de ácido com um número par de carbono. O processo de condensação envolve a etapa de carboxilização da acetil-CoA pela acetil-CoA-carboxilase, originando a malonil-CoA, cuja reação irreversível é a etapa de controle da síntese dos ácidos graxos. A posterior descarboxilização da malonil-CoA é catalisada pela ácido-graxo-síntase (enzima citosólica multifuncional). Tal descarboxilação e o poder redutor do NADPH regem o crescimento da cadeia carbônica do ácido graxo a ser sintetizado. Um esquema da síntese do ácido palmítico pode ser observada na Figura 9.^{33,34}

INTRODUÇÃO

Figura 9. Sequência de reações na biossíntese dos ácidos graxos. (Adaptada das referências 33 e 34).

1.5 Análise Multivariada (Quimiometria)

A análise multivariada é uma ferramenta matemática e estatística cujo objetivo é correlacionar os resultados analíticos entre amostras (objetos) por meio de análises químicas (quimiometria). Dentre os diferentes métodos quimiométricos encontrados na literatura, os mais utilizados são: Análise de Fatores (Factor Analysis, FA), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares), Análise de Fatores Paralelos (Parallel Factor Analysis, PARAFAC), Análise Discriminante Quadrática (Quadratic Discriminant Analysis, QDA), Análise Discriminante Linear (Linear Discriminant Analysis, LDA), Análise Discriminante Canônica (Canonical Discriminant Analysis, DCA), Análise de Componentes Principais (Principal Components Analysis, PCA) e Análise Hierárquica de Grupos (Hierarchical Clusters Analysis, HCA).^{41,42} Sendo estes dois últimos, os métodos utilizados neste trabalho.

1.5.1 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais é um dos métodos estatísticos mais utilizados quando se pretende analisar dados multivariados. Ela permite transformar

INTRODUÇÃO

um conjunto de variáveis originais intercorrelacionadas em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais.

O objetivo principal da análise de componentes principais é a obtenção de um pequeno número de combinações lineares (componentes principais) de um conjunto de variáveis, que retenham o máximo possível da informação contida nas variáveis originais. Comumente, o pequeno número de componentes obtido por meio da realização da técnica é responsável por explicar uma proporção elevada da variação total associada ao conjunto original de dados nas análises de regressões e de agrupamentos. Os componentes são extraídos na ordem do mais explicativo para o menos explicativo em que, teoricamente, o número de componentes é sempre igual ao número de variáveis.^{41,42}

1.5.2 Análise Hierárquica de Grupos

A Análise Hierárquica de Grupos é uma técnica estatística multivariada, a qual tem como principal objetivo, unir objetos (amostras) em grupos homogêneos de acordo com suas semelhanças. Dentre os modos para se obter agrupamentos no espaço n-dimensional, as diferentes métodos para a determinação da distância (Tabela 4) entre os grupos podem ser utilizados.

Tais procedimentos, quando repetidos várias vezes, originam o diagrama (dendograma), cujo eixo horizontal representando tanto as variáveis quanto as amostras e, no eixo vertical, o grau de similaridade entre as mesmas

Tabela 4 - Método de agrupamento no espaço n-dimensional utilizado na medição da distância entre grupos.⁴¹⁻⁴³

Método	Método de agrupamento
Simples	Agrupa pares de pontos (amostras) mais próximos entre grupos diferentes, utilizando-se da distância euclidiana, substituindo-os por um ponto médio da distância entre eles. Também chamado de “vizinho mais próximo”.
Média	Utiliza a distância média entre pontos de grupos diferentes.
Centróide	Utiliza a distância entre as centróides ou medias dos grupos.
Completo	Utiliza a máxima distância entre pontos de grupos diferentes. Também chamado de método do “vizinho mais distante”.
Mediano	Utiliza a distância mediana entre pontos de grupos diferentes.
Ward's	Método de agrupamento que utiliza a análise de variância para avaliar as distâncias entre <i>clusters</i> dados que forma grupos, de maneira a atingir sempre o menor erro interno entre os vetores que compõem cada grupo e o vetor médio do grupo. Isto equivale a buscar o mínimo desvio padrão entre os dados de cada grupo (análise de variância).

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo, conhecer os perfis químicos qualitativo e quantitativo de 14 ácidos orgânicos em aguardentes de cana de açúcar, procurando correlacioná-los com o processo de destilação da bebida. Para tanto, foi analisada a concentração dos ácidos nas amostras de aguardentes, sendo estas oriundas do mesmo mosto fermentado de caldo de cana (vinho) e submetidas à destilação tanto em alambique quanto em coluna.

Propõe-se a verificação da composição ácida dos três diferentes destilados (frações de “cauda”, “coração” e “cabeça”) de aguardentes obtidos durante a destilação em alambiques.

A análise da composição ácida também foi efetuada nas aguardentes envelhecidas e descansadas à fim de se observar a relação entre o perfil ácido das mesmas, com a qualidade das bebidas, uma vez que elas foram avaliadas sensorialmente por um número significativo de juízes.

3. Parte Experimental

3.1. Amostras Analisadas

Foram analisadas um total de 98 amostras de aguardentes produzidas em sua maioria, no interior do Estado de São Paulo. Destas, 45 amostras foram coletadas diretamente de alambiques de diferentes produtores. Outras 5 amostras (oriundas do mesmo vinho) também foram destiladas tanto em colunas quanto em alambiques, para efeito de comparação. A demais, tratam-se de amostras prontas para serem comercializadas adquiridas diretamente de seus produtores tendo como características o fato de serem envelhecidas ou descansadas.

Os nomes das cachaças cujas amostras se enquadram na modalidade comerciais são discriminados a seguir e, além disso, estão eles diferenciados pelos sobrescritos E ou D, referentes ao fato de serem elas envelhecidas ou descansadas: Santa Cachaça^E, Engenho da Vertente^E, Sirigaita do Canário^E, Sirigaita do Canário^D, Bandeirantes^E, Bandeirantes^D, Engenho Doce^E, Empório da Cana^D, Cachaça da Torre^E, Embaúba^D, Jacuhy^D, Mirahy^E, Volúpia^E, Volúpia^D, Ginga Brasil Prata^D, Ginga Brasil Ouro^E, Elisa Airosa Prata^D, Elisa Airosa Ouro^E, Elisa Extra Premium^E, Tiquara^E, São Saruê^E, São Saruê^D, Magnífica^E, Fogosa^E, Campanari^E, Campanari^D, Amarela^E, Amarela^D, Profana^E, Profana^D, Chora Menina^E, Chora Menina^D, Vila Bela^E, Dedo de Prosa Carvalho^E, Dedo de Prosa Louro Canela^E, Estação de Minas^E, Cachaça do Mestre^E, Germana^E, Germana^D, Aroma do *Caraça*^E, Poesia^D, Dona Carolina^E, Paraitinga^E, Mazzaropi^E, Barril 12^E, Papo^D, Solar do Engenho^E, Solar do Engenho^D, Dose Clássica^D e Mazzaropi^D.

3.2 Reagentes

Os reagentes e os solventes utilizados foram sempre de grau analítico (Fluka, Sigma aldrich) e de grau HPLC (Merck, Mallinckrdt), respectivamente. Nas diluições e no preparo das soluções, foi utilizada água deionizada, obtida em sistema Milli-Q (Millipore).

3.3 Procedimento analítico

O método de análise foi adaptado da literatura⁴⁵⁻⁴⁸. Após pré-concentração por meio da secagem de 20 mL de amostra à temperatura ambiente, efetuou-se a adição de 200 µL de solução derivatizante (100 µL de 2,2,2-trifluoro-N-methyl-N-trimethylsilyl-acetamide(*MSTFA*)/100 µL de solução de ácido nonanóico em ACN) para que a reação de derivatização ocorra (Figura 10). O volume de 1µL desta solução foi injetado no cromatógrafo para fase gasosa (CG) Hewlett-Packard modelo 5890, equipado com detector de ionização por chama (Flame Ionization Detection - FID), com coluna capilar DB-5 (5%-Phenyl-methylpolysiloxane) com dimensões de 50 m x 0,20 mm x 0,33 µm. A quantificação dos ésteres foi realizada com o auxílio de curva de calibração e padrão interno (ácido nonanóico). A confirmação de cada um dos analitos foi efetuada por adição de padrões e por comparação dos tempos de retenção relativos das amostras com os dos padrões analíticos, nas mesmas condições experimentais. Para a análise do ácido acético, utilizou-se o método analítico presente na literatura.⁴⁴

PARTE EXPERIMENTAL

Figura 10. Reação de derivatização entre ácidos orgânicos e *MSTFA*.

Os limites de detecção (Tabela 5) foram determinados utilizando uma solução estoque, contendo todos os padrões analíticos, a qual foi diluída sucessivamente até que a relação sinal/ruído entre a respostas dos picos cromatográficos e a linha de base, fosse da ordem de 3:1. A mesma análise foi aplicada, ao se determinar o limite de quantificação, até que a mesma relação sinal/ruído, atingisse a ordem de 10:1.

A repetibilidade do método foi testada e verificada por meio das 10 análises consecutivas de uma solução padrão, com concentrações pré-definidas. A precisão desta série de medidas foi determinada pelo cálculo do desvio padrão relativo, pela comparação entre a concentração pré-definida e a resposta do equipamento.

PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 5 - Limite de detecção e percentual de recuperação dos padrões analíticos obtido pela metodologia utilizada na determinação dos ácidos.

Ácidos Orgânicos	Limite de Detecção(ppb)	Recuperação (%)
Lático	25,0	60,0
Glicólico	50,0	72,3
Pirúvico	50,0	12,0
Succínico	25,0	97,0
Citramálico	100	80,0
Caprico	250	18,0
Láurico	50,0	93,0
Mirístico	50,0	93,0
Palmítico	50,0	95,0
Acético	5,00	-
Málico	25,0	87,0
Glutárico	25,0	102
Cítrico	200	88,0
Malônico	1,00 x10 ³	98,0

3.4 Condições Cromatográficas

As análises foram realizadas na razão de split de 1:10. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste (fluxo de 1 mL.min⁻¹). O fluxo de gás no detector (FID) foi de 30 mL.min⁻¹ para hidrogênio e de 300 mL.min⁻¹ para ar sintético.

A programação da rampa de temperatura utilizada foi de 60 °C (2 min) até 100 °C na razão de 25 °C min⁻¹ e em seguida para 300 °C à razão de 10 °C min⁻¹ (5 min).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil cromatográfico de uma solução contendo os padrões dos derivados de ácidos orgânicos em uma amostra de aguardente e os correspondentes perfis cromatográficos típicos obtidos para as três frações do destilado podem ser observados na Figura 11.

Dentre os 14 ácidos orgânicos analisados neste trabalho, a presença dos ácidos glutárico, málico e cítrico não foi detectada pela metodologia utilizada, sugerindo que suas concentrações sejam inferiores aos seus respectivos limites de detecção. Apesar de constatada a presença do ácido oxálico nas amostras, não foi realizada sua quantificação e também a do ácido malônico devido à instabilidade apresentada pelos respectivos derivados silânicos (Oxálico-TMS₂, Malônico-TMS₂) durante a injeção dos respectivos padrões analíticos, problema este também encontrado na literatura.⁴⁷ A ausência do ácido málico também pode ser decorrente da fermentação malolática, a qual converte o ácido málico em ácido láctico, diminuindo a acidez da bebida.⁴⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 11. Cromatograma dos 15 ácidos orgânicos derivatizados com MSTFA obtido através da análise em um *CG-FID*, utilizando-se uma coluna HP-5. **A** = solução padrão; **B** = fração “cabeça”; **C** = fração “coração”; **D** = fração “cauda” do destilado de alambique. 1 = Ácido Láctico (TMS)₂; 2 = Ácido Glicólico (TMS)₂; 3 = Ácido Pirúvico (TMS); 4 = Ácido Oxálico (TMS); 5 = Ácido Malônico (TMS)₂; 6 = Ácido Succínico (TMS)₂; 7 = Ácido Nonanóico (TMS) - Padrão interno ; 8 = Ácido Glutárico (TMS)₂; 9 = Ácido Cáprico (TMS); 10 = Ácido Citramálico (TMS)₃; 11 = Ácido Málico (TMS)₃; 12 = Ácido Láurico (TMS) ; 13 = Ácido Ácido Cítrico (TMS)₄; 14 = Ácido Mirístico (TMS) e 15 = Ácido Palmítico. Lembrando que a presença do ácido acético foi determinada por outra metodologia (referência 25).

4.1 Aguardente de Alambique e de Coluna

A comparação entre os perfis qualitativo e quantitativo dos ácidos orgânicos das aguardentes produzidas em alambique e em coluna foi efetuada com base nos resultados obtidos à partir de 5 vinhos (caldo de cana fermentado) diferentes, sendo destilados simultaneamente em alambique e em coluna. Os valores da mediana de concentração obtidos para os ácidos orgânicos aqui encontrados estão apresentados na Tabela 6.

Como pode ser observado na Figura 12, as concentrações dos ácidos mirístico, glicólico, palmítico, citramálico, láctico e acético foram superiores nas amostras destiladas em alambique com relação às aquelas provenientes de coluna. O contrário se observa com respeito aos ácidos succínico, cáprico e láurico.

Tal fato pode ser explicado principalmente pela grande diferença existente no processo de destilação empregado na produção da bebida, no caso a utilização de alambique e de coluna contínua.

O alambique possui apenas um estágio de destilação. Neste processo intermitente de produção, ocorre uma atenuação na variação do teor alcoólico ao longo do processo, até se obter a fração “coração” do destilado, cuja composição

RESULTADOS E DISCUSSÃO

depende da média do intervalo de tempo e do teor alcoólico obtido ao final do recolhimento desta fração. Há uma necessidade de se receber uma parcela de destilado com baixo teor alcoólico, a qual traz consigo elevadas concentrações de ácidos orgânicos. Além do seu fracionamento em três diferentes porções (cabeça, coração e cauda), o equilíbrio do efeito conjugado de alguns parâmetros tais como teor alcoólico do vinho, temperatura de destilação (entre 85 e 96°C), geometria e material de construção do aparelho, diâmetro da saída dos vapores (início da alonga), sistema de resfriamento no topo da coluna (capelo ou deflegmador)⁵⁰ e o teor alcoólico do destilado também devem ser levados em consideração. Esta conjugação de fatores certamente influi na composição química do destilado.

No caso do destilado obtido em colunas construídas em chapas de aço inoxidável e de funcionamento contínuo, o mesmo é recolhido em fração única, com teor alcoólico entre 45 e 48% em volume, a 20°C e, por ocasião do seu envasamento, é adicionada de água para ajuste do teor alcoólico entre 38 e 40% em volume, a 20°C. Internamente, a coluna é constituída por 15 a 20 estágios⁶, também chamados de pratos ou bandejas de destilação, onde cada um se comporta como se fosse um alambique. Nestes estágios, ocorre o equilíbrio termodinâmico entre a fração volátil e o vinho que está sendo adicionado continuamente, e também conferem ao destilado um destilado mais puro.

Figura 12. Comparação dos valores de medianas de concentração dos ácidos orgânicos presentes nos destilados de alambique (coração) e de coluna em amostras oriundas do mesmo mosto fermentado.

Com o objetivo de verificar similaridades na composição química da bebida, aplicou-se a análise multivariada ⁵¹⁻⁵³ aos teores de ácidos orgânicos presentes nos destilados de alambique e de coluna. A Análise de Componentes Principais aplicada aos resultados da Tabela 6 e que compõem a Figura 12, deu origem aos gráficos de “Scores” e de “Loading” observados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 6 - Concentração mediana (mg/100mL de álcool anidro) dos ácidos orgânicos em amostras de aguardentes da fração coração de alambiques e de colunas oriundas do mesmo vinho.

Amostras	Classes	Ac. Lático ^a	Ac. Glicólico ^a	Ac. Succínico	Ac. Cáprico ^a	Ac. Láurico	Ac. Mirístico	Ac. Palmítico	Ac. Citramálico ^a	Ac. Acético
A30	coração	3,24	$4,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	< LD	< LD	0,07	$2,30 \times 10^{-1}$	< LD	5,98
A31	coração	38,5	< LD	< LD	$1,20 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	265
A32	coração	9,21	$2,00 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	24,0
A33	coração	18,9	< LD	$1,00 \times 10^{-2}$	< LD	$5,00 \times 10^{-2}$	< LD	$5,40 \times 10^{-1}$	< LD	64,8
A34	coração	35,5	$6,90 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	< LD	$6,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	36,7
A30C	coluna	2,28	$5,00 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-2}$	< LD	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	5,34
A31C	coluna	54,4	$2,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	< LD	$5,00 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$6,10 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	281
A32C	coluna	6,36	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,30 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$	< LD	17,3
A33C	coluna	2,77	$6,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$8,90 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	5,10
A34C	coluna	6,05	$4,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	1,22	$2,80 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	5,75

^a = As concentrações dos ácidos orgânicos foram calculadas e corrigidas, considerando-se os respectivos fatores de recuperação.

<LD = menor que o limite de detecção.

Figura 13. Gráfico de “Scores” da Análise dos Componentes Principais. (● coluna; Δ alambique).

A diferença quantitativa dos teores de ácidos orgânicos observada nos destilados da fração coração do alambique e do produto de coluna, explica a formação dos dois grupos observados no gráfico de “Scores”.

Nota-se na Figura 13 a presença de um “outlier” correspondente à Amostra 31. O seu comportamento pode ser explicado, considerando suas elevadas concentrações de ácidos acético e láctico (Ver Tabela 6). Estes valores sugerem que, possivelmente, as etapas de fermentação e destilação deste destilado não foram conduzidas de maneira apropriada⁵.

Figura 14. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais.

O gráfico de “Loading” indica que dentre os nove ácidos analisados, os ácidos acético, láctico, mirístico, láurico e palmítico apresentam características que permitem a distinção entre os dois tipos de destilados, explicando por meio das somas das duas primeiras componentes principais, 81,0% da variância do conjunto dos dados originais ($PC1 = 60,5\%$ x $PC2 = 20,5\%$).

4.2 Perfil dos Ácidos Orgânicos nas Frações “Cauda”, “Coração” e “Cabeça”.

Foi elaborado o perfil qualitativo e quantitativo dos ácidos orgânicos presentes nas três frações (“cauda”, “coração” e “cabeça”) obtidas no processo de destilação em alambique, produtos da destilação de 15 amostras de vinhos, coletadas diretamente dos alambiques de diferentes produtores. Assim, foram analisados, neste caso, um conjunto de 45 amostras de destilados, sendo 15 para cada fração de “cauda, coração e cabeça” Na Figura 15 e na Tabela 7, estão apresentados os valores da mediana de concentração dos ácidos nas referidas frações.

Figura 15. Valores de medianas de concentração para os teores de ácidos orgânicos presentes nas três frações dos destilados de alambique, para quinze amostras distintas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7 - Valores das médias e medianas de concentração (mg/ 100 mL de A.A) dos ácidos analisados nas frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” do destilado.

Ácidos Orgânicos	Fração Cabeça		Fração Coração		Fração Cauda	
	Média	Mediana	Média	Mediana	Média	Mediana
Lático	5,11	2,98	11,0	8,97	39,2	23,8
Glicólico	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,90 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-1}$	1,56	$2,20 \times 10^{-1}$
Pirúvico	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-1}$
Succínico	$2,40 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$
Citramálico	$4,40 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$7,60 \times 10^{-2}$	$7,20 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-1}$
Capríco	2,54	1,02	$7,30 \times 10^{-1}$	$4,60 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-1}$	$2,10 \times 10^{-1}$
Laurico	$4,70 \times 10^{-1}$	$2,78 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$9,00 \times 10^{-1}$
Mirístico	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,90 \times 10^{-2}$
Palmítico	$7,00 \times 10^{-1}$	$4,80 \times 10^{-1}$	$3,10 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-1}$
Acético	126	9,36	95,3	24,0	312	45,0
Málico	< LD*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Glutárico	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cítrico	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Malônico	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Como pode ser observado, as concentrações dos ácidos acético, succínico, glicólico, citramálico, pirúvico e lático são muito superiores na fração cauda com relação às outras duas. Tal comportamento pode estar associado ao caráter hidrofílico⁵⁵ mais acentuado desses compostos, uma vez que o teor de água na fração cauda (aproximadamente 85%) é superior às demais.

Para os ácidos cáprico, láurico, mirístico e palmítico, cujas solubilidades em etanol são maiores do que em água,⁵⁵ suas concentrações foram superiores na fração cabeça, devido ao maior teor alcoólico nesta fração (65%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da Análise de Componentes Principais aos resultados da Tabela 8 originou o gráfico de “Scores” e de “Loading” das Figuras 16 e 17, respectivamente. A soma das duas primeiras componentes principais (PC1 + PC2) permite explicar 91,3% da variância dos dados originais. Na Figura 16 pode-se observar uma tendência à formação de três agrupamentos, referentes às frações de “cauda”, “coração” e “cabeça”.

Figura 16. Gráfico de “Scores” das 3 frações do destilado, obtido pela Análise dos Componentes Principais. (Δ cauda; ● coração; X cabeça).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8 - Concentração de ácidos orgânicos (mg/100 mL de AA) nas três frações do destilado de Alambique.

Codigo Minitab	Amostras	Classes	Teor Alcoólico	Lático ^a	Glicólico ^a	Pirúvico ^a	Succinico	Caprico ^a	Laurico	Mirístico	Palmitico	Citramalico ^a	Acético
1	A11	Cauda	28	9,70	< LD	< LD	5,50 x 10 ⁻¹	< LD	< LD	< LD	2,60 x 10 ⁻¹	< LD	34,2
2	A12	coração	44	1,27	< LD	< LD	< LD	1,20 x 10 ⁻¹	6,00 x 10 ⁻²	9,00 x 10 ⁻²	3,00 x 10 ⁻¹	2,00 x 10 ⁻²	30,9
3	A13	cabeça	61	3,97	< LD	< LD	< LD	9,90 x 10 ⁻¹	1,70 x 10 ⁻¹	7,00 x 10 ⁻²	1,70 x 10 ⁻¹	< LD	20,2
4	A81	Cauda	38	11,1	1,00 x 10 ⁻¹	2,40 x 10 ⁻¹	2,00 x 10 ⁻²	1,70 x 10 ⁻¹	4,00 x 10 ⁻²	8,00 x 10 ⁻²	1,20 x 10 ⁻¹	1,40 x 10 ⁻¹	50,6
5	A82	coração	44,7	8,20	9,00 x 10 ⁻²	< LD	2,00 x 10 ⁻²	2,20 x 10 ⁻¹	6,00 x 10 ⁻²	7,00 x 10 ⁻²	1,80 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹	64,8
6	A83	cabeça	49,7	6,45	< LD	< LD	2,00 x 10 ⁻²	1,40 x 10 ⁻¹	5,00 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻¹	8,00 x 10 ⁻²	51,1
7	A201	Cauda	21	46,5	2,70 x 10 ⁻¹	6,80 x 10 ⁻¹	8,00 x 10 ⁻¹	1,70 x 10 ⁻¹	3,00 x 10 ⁻²	5,00 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻¹	5,00 x 10 ⁻²	127
8	A202	coração	38	8,85	< LD	< LD	1,50 x 10 ⁻¹	< LD	< LD	< LD	1,60 x 10 ⁻¹	< LD	42,4
9	A203	cabeça	59,7	1,41	< LD	< LD	5,00 x 10 ⁻²	1,96	1,80 x 10 ⁻¹	3,00 x 10 ⁻²	1,90 x 10 ⁻¹	< LD	15,9
10	A221	Cauda	44,2	14,5	2,00 x 10 ⁻²	< LD	6,40 x 10 ⁻²	< LD	< LD	6,00 x 10 ⁻²	3,40 x 10 ⁻¹	< LD	6,73
11	A222	coração	47,4	8,66	< LD	< LD	1,10 x 10 ⁻¹	< LD	< LD	< LD	1,50 x 10 ⁻¹	< LD	8,26
12	A223	cabeça	69,9	2,75	2,30 x 10 ⁻¹	< LD	3,00 x 10 ⁻²	1,40 x 10 ⁻¹	3,00 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	< LD	3,27
13	A251	Cauda	22,3	78,4	< LD	< LD	4,40 x 10 ⁻¹	< LD	< LD	< LD	4,00 x 10 ⁻²	1,00 x 10 ⁻¹	147
14	A252	coração	45	21,9	< LD	2,00 x 10 ⁻¹	5,00 x 10 ⁻²	< LD	4,00 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	3,10 x 10 ⁻¹	< LD	55,6
15	A253	cabeça	55	13,5	< LD	< LD	2,00 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻¹	6,00 x 10 ⁻²	5,00 x 10 ⁻²	2,80 x 10 ⁻¹	< LD	27,9
16	A26	Cauda	21,4	203	< LD	< LD	4,00 x 10 ⁻²	2,10 x 10 ⁻¹	3,30 x 10 ⁻¹	< LD	1,70 x 10 ⁻¹	< LD	156
17	A262	coração	47	18,9	< LD	< LD	1,00 x 10 ⁻²	< LD	5,00 x 10 ⁻²	< LD	5,40 x 10 ⁻¹	< LD	48,0
18	A263	cabeça	61	8,63	< LD	< LD	< LD	2,35	2,80 x 10 ⁻¹	1,10 x 10 ⁻¹	1,05	3,00 x 10 ⁻²	25,1
19	A301	Cauda	17,81	32,5	< LD	1,30	3,00 x 10 ⁻²	< LD	< LD	< LD	2,70 x 10 ⁻¹	< LD	43,5
20	A302	coração	40,1	3,24	4,00 x 10 ⁻²	4,00 x 10 ⁻¹	2,00 x 10 ⁻²	< LD	< LD	7,00 x 10 ⁻²	2,30 x 10 ⁻¹	< LD	5,98
21	A303	cabeça	47,6	2,16	7,00 x 10 ⁻²	< LD	2,00 x 10 ⁻²	7,40 x 10 ⁻¹	6,00 x 10 ⁻²	1,20 x 10 ⁻¹	4,10 x 10 ⁻¹	< LD	4,43

^a = As concentrações dos ácidos orgânicos foram calculadas e corrigidas, considerando-se os respectivos fatores de recuperação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8 - Continuação

Código Minitab	Amostras	Classes	Teor Alcoólico	Lático ^a	Glicólico ^a	Pirúvico ^a	Succinico	Caprico ^a	Laurico	Mirístico	Palmitico	Citramalico ^a	Acético
22	A311	cauda	23	54,6	8,00	4,98	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	782
23	A312	coração	39	38,5	$7,00 \times 10^{-2}$	5,70	< LD	$4,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-1}$	665
24	A313	cabeça	43	$3,05 \times 10^{-1}$	< LD	< LD	< LD	$5,00 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$7,70 \times 10^{-1}$	< LD	265
25	A321	cauda	21,6	11,9	< LD	< LD	< LD	$3,50 \times 10^{-1}$	$9,00 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	45,1
26	A322	coração	39,7	9,21	$2,00 \times 10^{-1}$	< LD	$4,00 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	24,0
27	A323	cabeça	49,1	2,33	$1,00 \times 10^{-1}$	< LD	< LD	1,15	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,90 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$	< LD	17,1
28	A331	cauda	16,4	64,2	1,09	< LD	$5,00 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,60 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	53,0
29	A332	coração	37,1	13,0	$2,30 \times 10^{-1}$	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-1}$	$8,00 \times 10^{-2}$	15,5
30	A333	cabeça	52,4	2,98	$1,70 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	3,49	$2,80 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$3,80 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	9,22
31	A341	cauda	15,5	97,5	1,51	< LD	$5,00 \times 10^{-2}$	< LD	$1,10 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	74,7
32	A342	coração	32,8	35,5	$7,00 \times 10^{-1}$	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	< LD	$6,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	36,7
33	A343	cabeça	52,7	12,0	< LD	< LD	$3,00 \times 10^{-2}$	10,4	1,62	$4,10 \times 10^{-1}$	1,60	$5,00 \times 10^{-2}$	8,02
34	A371	cauda	35	62,25	< LD	< LD	< LD	< LD	$3,00 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	69,7
35	A372	coração	49	16,19	$7,00 \times 10^{-2}$	< LD	< LD	< LD	$1,20 \times 10^{-1}$	$8,00 \times 10^{-1}$	$8,10 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	43,5
36	A373	cabeça	65	7,10	$1,80 \times 10^{-1}$	< LD	$1,00 \times 10^{-2}$	2,37	$7,30 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-2}$	2,02	< LD	58,31
37	D051	cauda	26	3,61	$1,20 \times 10^{-1}$	< LD	$4,00 \times 10^{-2}$	3,03	$3,30 \times 10^{-1}$	< LD	$4,00 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-1}$	< LD
38	D052	coração	53	$7,20 \times 10^{-1}$	< LD	3,61	$2,00 \times 10^{-2}$	1,19	$1,80 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	21,88
39	D053	cabeça	60	$2,81 \times 10^{-1}$	< LD	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-1}$	$9,10 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	616
40	D061	cauda	25,4	3,03	< LD	0,27	$3,00 \times 10^{-2}$	2,51	$2,78 \times 10^{-1}$	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-2}$	< LD
41	D062	coração	43	$6,83 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	2,89	$2,78 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-1}$	28,49
42	D063	cabeça	62	$4,11 \times 10^{-1}$	< LD	< LD	$2,00 \times 10^{-2}$	10,1	1,05	$2,30 \times 10^{-1}$	1,02	$3,00 \times 10^{-2}$	52,66
43	ACLO1	cauda	35,5	15,2	< LD	< LD	< LD	< LD	$1,20 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	< LD
44	ACLO2	coração	48,3	6,12	< LD	< LD	< LD	$4,30 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$6,70 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	300
45	ACLO3	cabeça	56,6	2,68	< LD	< LD	< LD	5,52	1,51	$4,10 \times 10^{-1}$	2,58	$2,00 \times 10^{-2}$	53,0

^a= As concentrações dos ácidos foram calculadas e corrigidas, considerando-se os respectivos fatores de recuperação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o gráfico de “*Loading*” verifica-se, por meio da componente PC1 (67,1%), que o ácido láctico e o ácido láurico, mirístico e palmítico são os principais responsáveis (descritores) pela distinção entre as frações cauda e cabeça, respectivamente. Para PC2 (23,9%) também se observa acentuada influência do ácido láctico na diferenciação de parte das amostras das frações cauda e coração.

Na Tabela 8, podem-se observar os valores de medianas da concentração dos ácidos orgânicos das amostras que originaram os respectivos grupos associados das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça”.

Nota-se claramente na Figura 16 uma nítida separação entre as frações de “cauda” e “cabeça”. Amostras da fração “coração” não são observadas na região da fração de “cabeça”, mas são observadas na região da fração “cauda”. Já na região delimitada como “coração”, observa-se a presença de amostras correspondentes às demais frações. Isso indica que o corte na fração “coração” para as frações de “cauda” e “cabeça” deveriam ter sido feito anteriormente ao momento realizado pelos produtores.

Figura 17. Gráfico de "Loading" obtido pela Análise dos Componentes Principais.

O grupo correspondente à fração "coração" apresentou menor dispersão, contendo amostras correspondentes às outras duas frações. Isso pode ser em consequência de estes "outliers" presentes na fração "coração", mas pertencentes à fração cauda, apresentarem um valor da mediana da concentração de 11,1mg/100 mL de AA para o ácido láctico, valor este próximo ao valor da mediana das amostras da fração coração (8,75 mg/100 mL de AA). Para os "outliers" oriundos da fração cabeça, o valor da mediana da concentração dos ácidos palmítico, mirístico foi de 0,22 e 0,06 mg/100 mL de AA, respectivamente, enquanto que para as amostras da fração coração foi de 0,30 e 0,07 mg/100 mL de AA.

As amostras responsáveis pela formação do grupo correspondente à fração "cauda" da Figura 16 apresentaram um valor da mediana da concentração de 54,6 mg/100 mL de AA para o ácido láctico. Já as amostras responsáveis pela formação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

do grupo da fração “cabeça” apresentaram um valor de mediana de 0,70 e 0,14 mg/100 mL de AA para os ácidos palmítico e mirístico, respectivamente. Como pode ser observado, os valores de mediana de concentração para os respectivos descritores das frações de cauda e cabeça são muito superiores aos observados para as amostras que compõem o grupo da fração coração.

O dendrograma de variáveis obtido pela aplicação da Análise Hierárquica de Grupos (*HCA*) utilizando-se o Método de Agrupamento de Ward's para os resultados das amostras de aguardentes das três frações do destilado (“cauda”, “coração” e “cabeça”) pode ser observado na Figura 18. Nota-se que os ácidos láctico, succínico e citramálico estão mais presentes na fração de cauda, assim como o ácido glicólico e o acético na fração de “coração” e, os ácidos cáprico, láurico, mirístico e palmítico na fração “cabeça”.

Tomando-se como parâmetro a distância (similaridade) de 17,83 do eixo das ordenadas no dendrograma de observações da Figura 19, nota-se também, de maneira coerente com o resultado obtido pela Análise de Componentes Principais, a formação de três grupos distintos. Observa-se que o grupo da fração “coração” é composto por amostras estatisticamente classificadas como sendo de grupos diferentes. Estes “*outliers*” podem ser observados com o auxílio da Tabela 8 (ver Código Minitab) e sugerem uma deficiência na separação dos destilados produzidos durante a produção de aguardentes destiladas em alambiques.

Figura 18. Dendrograma das variáveis (ácidos orgânicos) da análise de *HCA* aplicado aos resultados das amostras das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” de destilados produzidos em alambique.

Figura 19. Dendrograma de observação (amostras) da análise de *HCA* aplicado às amostras das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” de destilados produzidos em alambique.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 - Valores médios e de mediana da concentração (mg/100 mL de A.A) dos quatro descritores das amostras correspondentes a cada fração do destilado de Alambique e dos seus respectivos “outliers”.

Ácidos Orgânicos				
Fração “Cabeça”	Lático	Láurico	Mirístico	Palmítico
A203	1,41	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-1}$
A253	8,63	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-1}$
A263	4,57	$2,80 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-1}$	1,05
A303	2,16	$6,00 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$4,10 \times 10^{-1}$
A313	2,33	$3,40 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$7,70 \times 10^{-1}$
A323	12,0	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,90 \times 10^{-1}$	$6,40 \times 10^{-1}$
A343	7,10	1,62	$4,10 \times 10^{-1}$	1,60
A373	8,63	$7,30 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-1}$	2,02
Média	5,85	$4,30 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$8,70 \times 10^{-1}$
Mediana	5,84	$2,30 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$7,10 \times 10^{-1}$
Fração “Coração”				
A12	1,27	$6,00 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-1}$
A82	8,18	$6,00 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$
A202	8,85	$4,00 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$
A222	8,65	$5,00 \times 10^{-2}$	<LD	$3,10 \times 10^{-1}$
A252	21,9	$1,30 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,40 \times 10^{-1}$
A262	18,9	$1,20 \times 10^{-1}$	<LD	$2,30 \times 10^{-1}$
A302	3,24	$1,80 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-1}$
A332	9,21	$2,80 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$8,10 \times 10^{-1}$
A372	13,0	$1,20 \times 10^{-1}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-1}$
D052	16,1	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$2,50 \times 10^{-1}$
D062	$7,20 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-1}$
ACLO2	$6,80 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-1}$
Média	9,24	$1,00 \times 10^{-1}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-1}$
Mediana	8,75	$6,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-1}$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 - Continuação

Fração “Cauda”	Lático	Ácidos Orgânicos		
		Láurico	Mirístico	Palmitico
A201	46,5	$3,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$
A251	78,4	<LD	<LD	$4,00 \times 10^{-1}$
A261	203	$3,30 \times 10^{-1}$	<LD	$1,70 \times 10^{-1}$
A301	32,5	<LD	<LD	$2,70 \times 10^{-1}$
A311	54,6	$6,00 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$
A331	64,2	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,60 \times 10^{-1}$
A341	46,5	$1,10 \times 10^{-1}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-1}$
A371	78,4	$3,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-1}$
Média	75,0	$8,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-1}$
Mediana	54,6	$4,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-1}$
“Outliers” na fração coração referente a:				
fração cabeça				
A13	3,97	$1,70 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-1}$
A83	6,45	$5,00 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$
A203	2,75	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-1}$
A223	13,5	$3,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-2}$
A253	2,16	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-1}$
A303	2,98	$2,80 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$4,10 \times 10^{-1}$
A333	3,97	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$3,80 \times 10^{-1}$
Média	5,10	$1,30 \times 10^{-1}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-1}$
Mediana	3,97	$1,70 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-1}$
fração cauda				
A11	9,70	<LD	<LD	$2,60 \times 10^{-1}$
A81	11,1	$4,00 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$
A221	14,5	<LD	$6,00 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-1}$
A321	11,8	$9,00 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$
D051	3,61	$3,30 \times 10^{-1}$	<LD	$4,00 \times 10^{-2}$
D061	3,03	$2,30 \times 10^{-1}$	<LD	$2,00 \times 10^{-2}$
ACLO1	15,2	1,00 v	$8,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$
Média	9,84	$1,50 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-1}$
Mediana	11,1	$1,00 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$
“Outliers” na fração cauda referente a:				
fração coração				
A312	38,5	$6,00 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^{-1}$
A342	35,5	$6,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-1}$
Média	37,0	$6,00 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-1}$
Mediana	37,0	$6,00 \times 10^{-2}$	$6,50 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-1}$

4.3 Determinação de Ácidos Orgânicos em Aguardentes Descansadas e Envelhecidas

Foi elaborado também o perfil qualitativo e quantitativo dos ácidos orgânicos em 48 amostras de aguardentes comerciais “descansadas” e “envelhecidas”, obtidas de diferentes produtores. Na Figura 20, estão apresentados os valores das medianas das concentrações de ácidos neste conjunto de amostras. Já a Figura 21, apresenta uma comparação entre o perfil ácido quantitativo de amostras de aguardentes envelhecidas e descansadas.

Figura 20. Valores das medianas das concentrações para os teores de ácidos orgânicos presentes nas aguardentes descansadas e envelhecidas, para 48 amostras distintas.

Figura 21. Comparação entre os valores das medianas das concentrações para os teores de ácidos orgânicos presentes nas aguardentes descansadas e envelhecidas, para 48 amostras distintas.

Pode-se observar que as amostras classificadas como envelhecidas, possuem teores médios de ácidos orgânicos superiores aos das aguardentes descansadas. Com o objetivo de verificar similaridades entre o perfil ácido destas bebidas, aplicou-se a Análise de Componentes Principais aos teores de ácidos orgânicos da Tabela 10, dando origem aos gráficos de “Scores” e de “Loading” observados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Observa-se que o grupo das aguardentes descansadas apresentam menor variação nas concentrações de ácidos do que as envelhecidas, ou seja, formam um grupo com menor dispersão. A maior dispersão das aguardentes envelhecidas pode ser devida a vários fatores, como o tempo de contato com a madeira durante o

RESULTADOS E DISCUSSÃO

processo de maturação da bebida, o tipo de madeira entre outros. Estudos realizados em whiskies mostraram que durante a etapa de maturação da bebida, a solução alcoólica (70 % de etanol v/v) extrai grande quantidade de ácidos voláteis e não voláteis da madeira, como por exemplo os ácidos oxálico, fumárico, succínico, metil succínico, adípico, ácidos graxos entre outros e que a eficiência desta extração depende do tempo em que a bebida foi envelhecida.⁵⁶

Figura 22. Gráfico de “Scores” da Análise dos Componentes Principais. Concentração de ácidos orgânicos das aguardentes descansadas e envelhecidas (● Descansadas; Δ Envelhecidas).

Figura 23. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais. Concentração de ácidos orgânicos das aguardentes descansadas e envelhecidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 10 - Concentração mediana (mg/100 mL de A.A) dos ácidos orgânicos em amostras de aguardentes envelhecidas e descansadas.

Amostras	Lático ^a	Glicólico ^a	Pirúvico ^a	Succínico	Citramálico ^a	Capríco ^a	Laurico	Mirístico	Palmitico	Acético	Acidez Total
1	42,2	17,0 x 10 ⁻²	<LD	2,00 x 10 ⁻²	4,00 x 10 ⁻²	96,0 x 10 ⁻²	20,0 x 10 ⁻²	13,0 x 10 ⁻²	23,0 x 10 ⁻²	105	149
2	3,10	<LD	<LD	<LD	<LD	71,0 x 10 ⁻²	41,0 x 10 ⁻²	18,0 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻¹	270	302
3	20,0 x 10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	78,0 x 10 ⁻²	65,0 x 10 ⁻²	8,00 x 10 ⁻²	24,0 x 10 ⁻²	24,2	26,17
4	5,00	<LD	<LD	14,0 x 10 ⁻²	<LD	31,0 x 10 ⁻²	93,0 x 10 ⁻²	51,0 x 10 ⁻²	52,0 x 10 ⁻²	97	7,30
5	40,1	<LD	<LD	<LD	0,10	18,0 x 10 ⁻²	7,00 x 10 ⁻²	15,0 x 10 ⁻²	47,0 x 10 ⁻²	431	472
6	24,0	<LD	<LD	22,0 x 10 ⁻²	3,00 x 10 ⁻²	1,30	38,0 x 10 ⁻²	48,0 x 10 ⁻²	48,4 x 10 ⁻²	205	232
7	19,0	2,79	<LD	<LD	<LD	1,05	20,0 x 10 ⁻²	4,00 x 10 ⁻²	24,0 x 10 ⁻²	51,5	74,81
8	7,13	<LD	<LD	3,00 x 10 ⁻²	5,00 x 10 ⁻²	11,0 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	36,0 x 10 ⁻²	21,0 x 10 ⁻²	41,4	49,35
9	10,6	0,19	<LD	5,00 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	1,47	57,0 x 10 ⁻²	68,0 x 10 ⁻²	44,0 x 10 ⁻²	68,4	82,5
10	13,5	<LD	<LD	<LD	<LD	50,0 x 10 ⁻²	14,0 x 10 ⁻²	<LD	10,0 x 10 ⁻²	30	44,2
11	23,0	<LD	<LD	<LD	<LD	17,0 x 10 ⁻²	11,0 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻²	11,0 x 10 ⁻²	32,9	56,3
12	16,0	0,80	<LD	<LD	<LD	2,45	1,41	65,0 x 10 ⁻²	67,0 x 10 ⁻²	83	105
13	8,83	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	15,0 x 10 ⁻²	11,0 x 10 ⁻²	73,0 x 10 ⁻²	32,6	42,4
14	38,0	1,16	<LD	0,21	0,10	1,06	94,0 x 10 ⁻²	1,45	1,38	98,3	142,3
15	2,32	<LD	<LD	4,00 x 10 ⁻²	<LD	11,0 x 10 ⁻²	26,0 x 10 ⁻²	8,00 x 10 ⁻²	56 x 10 ⁻²	14,8	18,0
16	25,11	73,0 x 10 ⁻²	<LD	36,0 x 10 ⁻²	<LD	<LD	88,0 x 10 ⁻²	79,0 x 10 ⁻²	30,0 x 10 ⁻²	78,2	106
17	32,0 x 10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,00 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	50,0 x 10 ⁻²	24	25,0
18	12,6	61 x 10 ⁻²	<LD	5,00 x 10 ⁻²	5,00 x 10 ⁻²	4,52	1,15	75,0 x 10 ⁻²	1,3	13,9	35,0
19	14,9	6,70	3,91	18,0 x 10 ⁻²	0,29	4,34	2,44	3,33	1,44	178	215
20	42,0	37 x 10 ⁻²	78,0 x 10 ⁻²	6,00 x 10 ⁻²	0,36	1,31	83,0 x 10 ⁻²	7,00 x 10 ⁻²	42,0 x 10 ⁻²	103	149
21	6,00	<LD	<LD	<LD	5,00 x 10 ⁻²	<LD	2,00 x 10 ⁻²	8,00 x 10 ⁻²	58,0 x 10 ⁻²	18,9	25,6
22	23,0	76 x 10 ⁻²	<LD	26,0 x 10 ⁻²	0,31	1,32	1,20	1,34	74,0 x 10 ⁻²	90,5	119,0

^a = As concentrações dos ácidos foram calculadas e corrigidas, considerando-se os respectivos fatores de recuperação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 10 – Continuação.

Amostras	Lático ^a	Glicólico ^a	Pirúvico ^a	Succínico	Citramálico ^a	Capríco ^a	Laurico	Mirístico	Palmitico	Acético	Acidez Total
23	31,2	67 x10 ⁻²	53,0 x10 ⁻²	<LD	13,0 x10 ⁻²	1,10	1,20	<LD	90,0 x10 ⁻²	74,8	111
24	53,9	42,0 x10 ⁻²	43,0 x10 ⁻²	30,0 x10 ⁻²	11,0 x10 ⁻²	1,98	60,0 x10 ⁻²	70,0 x10 ⁻²	41,0 x10 ⁻²	75	134,0
25	13,5	13,0 x10 ⁻²	40,0 x10 ⁻²	30,0 x10 ⁻²	<LD	69,0 x10 ⁻¹	48,0 x10 ⁻²	11,0 x10 ⁻²	17,0 x10 ⁻²	31,2	46,7
26	21,4	62,0 x10 ⁻²	72,0 x10 ⁻²	30,0 x10 ⁻²	5,00 x10 ⁻²	1,16	44,0 x10 ⁻²	42,0 x10 ⁻²	52,0 x10 ⁻²	135	160
29	1,77	<LD	<LD	<LD	<LD	91,0 x10 ⁻¹	23,0 x10 ⁻²	<LD	3,00 x10 ⁻²	3,6	6,51
30	5,69	59,0 x10 ⁻²	<LD	4,00 x10 ⁻²	<LD	76,0 x10 ⁻²	74,0 x10 ⁻²	31,0 x10 ⁻²	23,0 x10 ⁻²	110	118
31	33,2	16,0 x10 ⁻²	<LD	5,00 x10 ⁻²	4,00 x10 ⁻²	<LD	32,0 x10 ⁻²	20,0 x10 ⁻²	31,0 x10 ⁻²	313	347
32	34,1	39,0 x10 ⁻²	<LD	6,00 x10 ⁻²	8,00 x10 ⁻²	1,05	67,0 x10 ⁻²	29,0 x10 ⁻²	75,0 x10 ⁻²	211	248
33	64,5	15,0 x10 ⁻²	<LD	<LD	6,00 x10 ⁻²	20,0 x10 ⁻²	22,0 x10 ⁻²	7,00 x10 ⁻²	48,0 x10 ⁻²	157	223
34	28,8	31,0 x10 ⁻²	<LD	12,0 x10 ⁻²	<LD	1,68	1,10	41,0 x10 ⁻²	90,0 x10 ⁻²	134	167
35	15,9	<LD	<LD	6,00 x10 ⁻²	<LD	<LD	21,0 x10 ⁻²	7,00 x10 ⁻²	30,0 x10 ⁻²	72	88,5
36	7,90	2,00 x10 ⁻²	4,00 x10 ⁻¹	5,00 x10 ⁻²	<LD	3,04	1,00	61,0 x10 ⁻²	95,0 x10 ⁻²	16,2	29,81
37	3,40	17,0 x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	46,0 x10 ⁻²	49,0 x10 ⁻²	10,0 x10 ⁻²	76,0 x10 ⁻²	14,2	19,6
38	8,48	2,00 x10 ⁻²	<LD	<LD	4,00 x10 ⁻²	10,0 x10 ⁻²	4,00 x10 ⁻²	<LD	15,0 x10 ⁻²	34,7	43,5
39	62,7	30,0 x10 ⁻²	<LD	<LD	7,00 x10 ⁻²	48,0 x10 ⁻²	57,0 x10 ⁻²	75,0 x10 ⁻²	76,0 x10 ⁻²	118	184
40	29,1	73,0 x10 ⁻²	<LD	<LD	33,0 x10 ⁻²	20,0 x10 ⁻²	2,94	5,16	1,23	173	213
41	21,4	< LD	<LD	2,00 x10 ⁻²	10,0 x10 ⁻²	13,0 x10 ⁻²	9,00 x10 ⁻²	30,0 x10 ⁻²	0,16	21,2	43,4
42	43,5	6,00 x10 ⁻²	<LD	< LD	12,0 x10 ⁻²	1,82	87,0 x10 ⁻²	70,0 x10 ⁻²	34,0 x10 ⁻²	43	90,0
43	76,0	1,20	4,03	< LD	< LD	56,0 x10 ⁻²	34,0 x10 ⁻²	10,0 x10 ⁻²	60,0 x10 ⁻²	273	356
44	54,8	55,0 x10 ⁻²	< LD	< LD	8,00 x10 ⁻²	13,0 x10 ⁻²	1,00	2,33	40,0 x10 ⁻²	61,4	121
46	2,13	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,00 x10 ⁻²	5,00 x10 ⁻²	11,0 x10 ⁻²	11,5	14,0
47	233	< LD	< LD	< LD	6,00 x10 ⁻²	< LD	6,00 x10 ⁻²	4,00 x10 ⁻²	1,22	119	353
48	163	12,0 x10 ⁻²	< LD	< LD	< LD	< LD	55,0 x10 ⁻²	8,00 x10 ⁻²	33,0 x10 ⁻²	216	380
49	31,4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	34,9	66,3
50	31,5	< LD	< LD	< LD	20,0 x10 ⁻²	17,0 x10 ⁻²	4,00 x10 ⁻¹	8,00 x10 ⁻²	7,00 x10 ⁻²	48,7	81

^a = As concentrações dos ácidos foram calculadas e corrigidas, considerando-se os respectivos fatores de recuperação

4.3.1 Correlação entre o Perfil Sensorial da Aguardente e sua Composição Ácida.

A definição das substâncias químicas cujas propriedades afetam a característica sensorial da bebida é de importância fundamental para o monitoramento e controle das etapas de produção da mesma. A correlação entre as propriedades destas substâncias, além do aspecto visual da bebida, são a base do estudo que envolve a qualidade sensorial da bebida. Essa continua sendo a principal forma de avaliar a aceitação das mesmas pela percepção humana.⁵⁷

Um estudo recente a respeito da qualidade sensorial da aguardente de cana de açúcar,⁵⁸ mostrou que um dos principais parâmetros para a definição do perfil qualitativo a serem avaliados sensorialmente na aguardente é a acidez.

A fim de correlacionar as concentração de ácidos orgânicos e as respectivas notas de índice hedônico (balanço harmônico entre as características positivas e negativas da cachaça - Ver Apêndice, Tabela 11)⁵⁸ obtidas para aguardentes envelhecidas e descansadas, utilizou-se a técnica de Análise dos Componentes Principais. As amostras foram pré-classificadas de acordo com sua respectiva nota de índice hedônico, sendo as consideradas “ruins” com nota inferior a 5, as “intermediárias” entre 5 e 6, as “boas” entre 6 e 7 e as “excelentes”, com nota superior à 7.

No gráfico de *scores* das aguardentes descansadas (Figura 24), observa-se a formação de três grupos distintos, compostos pelas aguardentes pré-classificadas. Calculando-se a acidez total média para cada grupo (mg/100 ml de álcool anidro), observou-se que as aguardentes “ruins” apresentaram um valor de 275, as

RESULTADOS E DISCUSSÃO

“intermediárias” 84 e as “boas”, um valor de 50,4. Estes resultados mostram uma correlação negativa entre a concentração ácida e a preferência de cada juiz pela aguardente descansada melhor classificada. Esta correlação é mais evidente ao se analisar o gráfico de *loading* (Figura 25), em que a influência da concentração de ácido acético (responsável por 91% da acidez total) se contrapõe à tendência de formação de grupos compostos por aguardentes de melhor qualidade, de acordo com as notas de índice hedônico.

Figura 24. Gráfico de “Scores” da análise dos componentes principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes descansadas (● Boas; ■ Intermediárias; ◆ Ruins).

Figura 25. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos láctico e acético e o índice hedônico de aguardentes descansadas.

No caso das aguardentes envelhecidas, utilizando-se os mesmos descritores na análise de componentes principais, observa-se também a formação de três grupos distintos (Figura 26), compostos por aguardentes pré-classificadas. A acidez total média (mg/100 ml de álcool anidro) para cada grupo de aguardentes “ruins”, “intermediárias”, “boas” e “excelentes” foi de 77, 289, 125 e 188 respectivamente, estando unidas em um único grupo, as aguardente “boas” e as excelentes”.

Diferentemente do caso das aguardentes descansadas, não se observou nenhum tipo de correlação entre a concentração de ácidos orgânicos e o índice hedônico de cada aguardente (Gráfico de *Loading* – Figura 27). O envelhecimento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

tem como uma de suas propriedades a atenuação da “percepção da acidez” da bebida e também a agregação de uma série de compostos à mesma, o que pode influenciar na intensidade do parâmetro acidez como um descritor potencial na análise sensorial.

Figura 26. Gráfico de “Scores” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos lático e acético e o índice hedônico de aguardentes envelhecidas (■ Excelentes; ● Boas; ◆ Intermediárias; ▲ Ruins)

Figura 27. Gráfico de “Loading” da Análise dos Componentes Principais. Correlação entre a concentração de ácidos lático e acético e o índice hedônico de aguardentes envelhecidas.

5. Conclusão

No tocante aos teores de ácidos orgânicos, a aplicação da Análise das Componentes Principais, nos resultados analíticos para os destilados de alambique e de coluna (oriundos do mesmo vinho), confirma que o tipo do aparelho de destilação influencia na composição quantitativa dos ácidos orgânicos da bebida. Tal ferramenta quimiométrica também apresentou a capacidade de distinguir os destilados, cujos teores de ácidos láctico e acético mostraram-se muito acima da média, indicando uma provável fermentação mal conduzida.

Nota-se também que, embora exista uma tendência de distinção entre as frações de “cabeça”, “cauda” e “coração” do destilado de alambique, esta ainda deixa a desejar. Assim, as condições experimentais para se realizar os “cortes” durante o processo de destilação em alambique necessitam de uma melhor padronização. Para uma análise mais criteriosa sobre a melhor maneira de se realizar os “cortes” durante a destilação em alambiques, há a necessidade de também se observar a composição química das frações com respeito aos demais compostos que compõem o destilado. Este tema está em estudo em nosso Laboratório.

O perfil ácido das aguardentes descansadas mostrou-se mais uniforme que o das aguardentes envelhecidas, visto que o envelhecimento, apesar de atenuar a acidez da bebida, aumenta a proporção ácida não-volátil da bebida, tanto qualitativa quanto quantitativamente. A relação entre perfis dos ácidos orgânicos e o índice hedônico obtido pelas mesmas sugere que o parâmetro acidez utilizado na análise

CONCLUSÃO

sensorial da bebida é mais pronunciado nas aguardentes descansadas, do que nas aguardentes envelhecidas.

6. Referências Bibliográficas

1. MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente. In: VENTURINI, W. G. F. (Ed.). **Tecnologia de bebidas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. v. 1, p. 485-524.
2. PORTAL São Francisco: **História da aguardente**. Disponível em:
<<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/historia-da-cachaca/historia-da-cachaca>>.
Acesso em: 28 jan. 2010.
3. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Seção 1, p. 3.
4. INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA: **Mercado**. Disponível em:
< <http://www.ibraccachacas.org> > Acesso em: 28 jan. 2010.
5. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA: **Estados produtores de aguardente**. Disponível em: < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br> >. Acesso em: 28 jan. 2010.
6. RECHE, R. V.; LEITE-NETO, A. F.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; DE OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. The Influence of the type of distillation apparatus on the chemical profiles of Brazilian cachaças. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, p. 1-10, 2007.
7. NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FARIA, J. B.; FRANCO, D. W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 735-739, 1998.
8. COLUNA de destilação: cachaça 51. Disponível em:
< <http://www.cachaca51.com> >. Acesso em: 28 jan. 2010.
9. LEAUTI, R. Distillation in alembic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 41, p. 90-103, 1990.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10. LIMA, U. A. **Aguardente**: fabricação em pequenas destilarias. Piracicaba: FEALQ, 1999. 13p.
11. BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, v. 57, n 4, p. 623-627, 2000.
12. FABRICA de alambiques Santa Efigênia: alambiques. Disponível em: < <http://www.alambiquessantaefigenia.com.br>>. Acesso em: 28 jan. 2010.
13. NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; KEUKELEIRE, D.; LIMA NETO. B. S.; FRANCO, D. W. - Quantitative HPLC analysis of acids in Brazilian cachaças and various spirits using fluorescence detection of their 9-anthrylmethyl esters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 6070-6073, 2000.
14. NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Determination of acids in sugar cane spirits and other alcoholic beverages by HEGC-SPE. **Journal Chromatographia**, v. 48, n. 11/12, p. 751-757, 1998.
15. BOSCOLO, M.; BEZERRA, C. W. B.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar cane spirit. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, n .1, p. 86-90, 2000.
16. ANDRADE SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; BEZERRA, C. W. B.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, v. 25 n. 6b, p. 1074-1077, 2002.
17. NASCIMENTO, R.F.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. **Journal of Chromatography A**, v. 782, p. 13-23, 1997.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

18. CARDOSO, D.R.; ANDRADE SOBRINHO, L.G.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. A rapid and sensitive method for dimethylsulphide analysis in sugar cane spirits and other distilled beverages. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 48, n. 12, p. 6070-6073, 2000.
19. BETTIN, S.M.; ISIQUE, W.D.; FRANCO, D.W.; ANDERSEN, M.L.; KNUDSEN, S.; SKIBSTED, L.H. Phenols and metals in sugar cane spirits. Quantitative analysis and effect on radical formation and radical scavenging. **European Food and Research Technology**, n. 215, p. 169-175, 2002.
20. BETTIN, S.M.; FRANCO, D.W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.
21. GALINARO, C.A.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian sugar cane spirits: discrimination between cachaças produced from nonburned and burned sugar cane crops. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 3141-3147, 2007.
22. AQUINO, F.W.B.; BOSO, L.M.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. Amino acids profile of sugar cane spirit (cachaça), rum, and whisky. **Food Chemistry**, v. 108, p. 784-793, 2008.
23. ALLINGER, N. L. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 166 p.
24. GOMIS, D.B. HPLC Analysis of organic acids. In: FOOD analysis by HPLC, New York: Marcel Decker, 2000. v. 1, p. 477-492.
25. GIASI, P.; HORNE, J.; LAWLESS, H.T. Astringency of organic acids is related to pH. **Chemical Senses**, v. 21, p. 397- 403 1996.
26. LAY-KENOW, N. Analysis by gas chromatography/mass spectrometry of fatty acids and esters in alcoholic beverages and tobaccos. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, p. 309-318, 2002

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

27. ROWE, D. More fizz for your buck: high-impact aroma chemicals. **Perfumer & Flavorist Magazine**, v. 25, p. 1-19, 2000.
28. AZEREDO, H.M.C.; BRITO, E.S.; BRUNO, L.M.; PINTO, G.A.S. Métodos de conservação de alimentos. In: AZEREDO, H. M (Ed.). **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. v. 1, p. 97-122.
29. BURDOCK, G.A. **Fenaroli's handbook of flavor ingredients**. Washington: CRC, 2005. v. 1.
30. SCHWAN, R.F.; MENDONÇA, A.T.; DA SILVA, J.J.; RODRIGUES, V.; WHEALS, A. Microbiology and physiology of cachaça (aguardente) fermentations. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 79, p. 89-86, 2001.
31. COSTA, V.M.; BASSO, T.O.; ANGELONI, L.H.P.; OETTERER, M.; BASSO L.C. Produções de ácido acético, etanol e dos isômeros óticos do ácido láctico por linhagens de *Lactobacillus* isoladas de fermentações alcoólicas industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v 32, n. 2, p. 503-509, 2008.
32. CARVALHO-NETTO, O.V.; ROSA, D.D.; CAMARGO, L.E.A. Identification of contaminant bacteria in cachaça yeast by 16s rDNA gene sequencing. **Scientia Agricola**, v. 65, n. 5, p. 508-515, 2008.
33. LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1995. 379 p.
34. VOET, D.; VOET J.G. **Bioquímica**. Porto Alegre: Artmed, 2006. 909 p.
35. CROCOMO, O.J.; GUTIERREZ, L.E. Caminhos metabólicos. In: BIOTECNOLOGIA industrial: fundamentos. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v.1, p. 177.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

36. TKACZ, J. S.; LANGE L. **Advances in fungal biotechnology for industry, agriculture, and medicine**. New York: Springer-Verlag, 2004. 319p.
37. WINSKILL, N. Tricarboxylic acid cycle activity in relation to itaconic acid biosynthesis by *aspergillus teweus*. **Journal of General Microbiology**, v. 129, p. 2877-2883, 1983.
38. BING-FANG, H.E.; OZAWA, T.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; NAKAHARA, T. Efficient conversion of itaconic acid to (s)-(+)-citramalic acid by *alcaligenes xylosoxydans* IL 142. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 89, n. 4, p. 388-391. 2000.
39. NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. Distilled beverages. In: MAARSE, H. (Ed.) **Volatile compounds in foods and beverages**. New York: Marcel Dekker, 1991. v. 1 p. 547-580.
40. SUOMALAINEN, H.; NYKÄNEN, L.; ERIKSSON, K. **Composition and consumption of alcoholic beverages – a review**. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 25, p. 179-187, 1974.
41. LAVINE, B.K. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 91R-97R, 2000.
42. MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467 - 469, 1998.
43. MINITAB. Version 15.1.1.0: minitab® statistical software. State College, PA: Minitab Corporation, 2007. 1 CD-ROM.
44. BOSCOLO, M; BEZERRA, C.W.B; CARDOSO, D.R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 86-90, 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

45. LAY-KEOW, N.G.; LAFONTAINE, P.; HARNOIS J. Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of acids and phenols in distilled alcohol beverages. Application of anion-exchange disk extraction combined with in-vial elution and silylation . **Journal of Chromatography A**, v.873, p. 29-38, 2000.
46. PARK, Y.J.; KIM, K.R.; KIM, J.H. Gas Chromatographic Organic Acid Profiling Analysis of Brandies and Whiskeys for Pattern Recognition Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 2322-2326, 1999.
47. LAY-KEOW N.G.; HUPE M.; VANIER M.; MOCCIA D. Characterization of cigar tobaccos by gas chromatographic/mass spectrometric analysis of nonvolatile organic acids: application to the authentication of Cuban cigars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1132-1138, 2001.
48. MSTFA - N-methyl-N-trimethylsilyl-acetamide: Thermo Scientific. Disponível em: <<http://www.piercenet.com/files/0347as4.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2010.
49. BERRY, R.C.; SLAUGHTER, J.C. Alcoholic beverage fermentations. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Eds.). **Fermented beverage production**, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. v. 1, p. 25-38.
50. MAIA, A.B.R.A. **Curso de destilação da cachaça**. Vassouras-RJ: LABM, 2000. v. 1.p 10. /Apostila/.
51. GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Hidocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em cachaça, rum, uísque e álcool. **Química Nova** , v. 32, p. 1447-1451, 2009.
52. SAMPAIO, O. M.; RECHE, R.V.; FRANCO, D.W. Chemical profile of rums as a function of their origin. The use of chemometric techniques for their identification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 1661-1668, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

53. SILVA, A.A.; NASCIMENTO, E.S.P.; CARDOSO, D.R.; FRANCO D.W. Coumarins and phenolic fingerprints of oak and Brazilian woods extracted by sugarcane spirit. **Journal Separation Science**, v. 32, p. 3681–3691, 2009.
54. CARDOZO, R.M.D.; MARTINS, J.F.P.; FRANÇA, A. Microbiota Láctica no Processamento de Cachaça. **III Jornada Nacional da Agroindústria**, Bananeiras, **Paraíba**, 2008. Disponível em:
<http://www.seminagro.com.br/trabalhos_publicados/3jornada/02ciencia_tecnologia_de_alimentos/CTA0261.pdf> Acesso em: 28 jan. 2010.
55. WEAST, R.C. **Handbook of chemistry and physics**. Cleveland: Chemical Rubber, 1986. v.1.
56. NISHIMURA, K; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R. (Ed.). **The science and technology of whiskies**. New York: John Wiley, 1989. v. 1 p. 241.
57. MUÑOZ, A. M. Sensory evaluation in quality control: an overview,new developments and future opportunities. **Food Quality and Preference**, v. 13 , p. 329–339, 2002.
58. ODELLO, L.; BRACESCHI, L. O.; PAOLO, G.;SEIXAS, F. R. F., SILVA, A. A., GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Avaliação sensorial de cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1839-1844, 2009.

APÊNDICE

Tabela 11 – Notas dos índices de preferência global e hedônico e algumas variáveis da produção de aguardente de cana de açúcar.

Cod Usp	Categoria	IGP ^A	IH ^B	Juiz	% Vol	Tipo alambique	Vol.(L) alambique	Tipo cana	Cana crua/queimada	Mono ou Bidestilada	Tipo madeira tonel	Volume do tonel	Tempo envelhecimento
1	Envelhecida	5.93	6.32	86	38.59	cobre		7515	crua	mono	oliveira	3000	1 ano
2	Envelhecida	5.95	6.68	78	40.9	cobre	1000	-	crua	mono	carvalho	200	24 a 36 meses
3	Branca	5.75	5.78	80	42.57	cobre	350	-	crua	bi	inox	250	6 meses
4	Envelhecida	6.50	6.91	78	38.2	cobre	350	-	crua	bi	carvalho	250	2 anos
5	Branca	4.83	4.46	80	40.59	cobre	-	-	crua	mono	carvalho	5000	8 meses
6	Envelhecida	6.13	6.39	78	38.2	cobre	-	-	crua	mono	carvalho	5000	48 meses
7	Envelhecida	6.37	6.72	76	39.41	cobre	-	IAC87/3396	crua	mono	carvalho	50,000	entre 18 e 30 meses
8	Branca	5.36	6.43	80	41.26	cobre	150	IAC	crua	mono	inox	2000	6 a 10 meses
9	Envelhecida	6.18	6.97	86	39.23	cobre	150	IAC	crua	mono	carvalho	200	18 meses
10	Envelhecida	5.45	6.41	86	41.44	cobre	-	nativa	crua	mono	grapia	200	6 meses
11	Envelhecida	5.78	6.67	86	38.72	cobre	-	nativa	crua	mono	grapia	200	6 meses
12	Envelhecida	6.18	6.99	86	39.1	cobre	-	precoce	crua	mono	carvalho	250	15 a 24 meses
13	Branca	5.22	5.81	80	41.68	cobre	1000	1011	crua	mono	freijó	250	6 meses
14	Envelhecida	6.34	6.68	86	42.51	cobre	1000	1011	crua	mono	carvalho	200	4 anos
15	Branca	-	-	-	41.32	cobre	1500	1842	crua	mono	jequitibá	10,000	1 ano
16	Envelhecida	6.04	6.82	86	39.23	cobre	1500	1842	crua	mono	carvalho	200	2 anos
17	Branca	5.68	6.03	84	41.92	cobre	1500	1842	crua	mono	amendoim	45,000	2 anos
18	Envelhecida	5.93	6.99	86	41.14	cobre	1500	1842	crua	mono	carvalho	200	4 anos
19	Envelhecida	6.42	7.66	86	43.44	cobre	1500	1842	crua	mono	carvalho	200	10 anos
20	Envelhecida	6.59	6.67	84	40.59	cobre	150	-	crua	mono	carvalho	200	2 anos
21	Branca	5.06	5.52	84	35.4	cobre/inox	-	roxinha	crua	mono	inox	2,000	2 anos
22	Envelhecida	6.30	6.82	84	37.42	cobre/inox	-	roxinha	crua	mono	carvalho	200	4 anos
23	Envelhecida	6.60	6.77	84	42.74	cobre	2500	RB 454	crua	mono	carvalho	200	2 anos

A = Índice de Preferência Global (notas avaliadas por consumidores comuns).

B = Índice Hedônico (notas avaliadas por um painel de especialistas treinados).

APÊNDICE

Tabela 11 - Continuação

Cod Usp	Categoria	IGP ^A	IH ^B	Juiz	% Vol	Tipo alambique	Vol.(L) alambique	Tipo cana	Cana crua/queimada	Mono ou Bidestilada	Tipo madeira tonel	Volume do tonel	Tempo envelhecimento
24	Envelhecida	6.04	6.03	84	43.85	cobre	850	BR 120	crua	mono	carvalho	200	2 anos
25	Branca	5.77	6.15	80	41.26	cobre	260	roxinha	crua	mono	carvalho	200	6 meses
26	Envelhecida	5.11	6.35	80	45.31	cobre	260	roxinha	crua	mono	carvalho	200	23 meses
27	Branca	5.40	5.69	80	39.04	cobre	1000	várias	crua	mono	-	-	-
28	Envelhecida	5.55	5.69	80	38.78	cobre	1000	várias	crua	mono	carvalho/jequitibá	200/12000	2 anos
29	Branca	4.79	4.97	84	40.33	cobre	-	-	-	bi	inox	-	-
30	Envelhecida	5.28	6.46	80	37.69	cobre	-	-	crua	bi	carvalho	200	3 anos
31	Branca	5.13	4.51	80	38.65	cobre	300	várias	crua	mono	carvalho	1000	6 meses
32	Envelhecida	6.30	6.48	82	40.29	cobre	300	várias	crua	mono	carvalho	1000	2 anos
33	Envelhecida	5.65	5.61	82	41.02	cobre	750	-	crua	mono	carvalho	750	3 anos
34	Envelhecida	6.59	7.15	82	40.53	cobre	-	-	crua	mono	carvalho	200	4 anos
35	Envelhecida	5.28	4.89	81	39.6	cobre	-	-	crua	mono	louro canela	50000	2 anos
36	Envelhecida	6.54	6.02	82	42.92	-	-	-	-	-	-	-	-
37	Envelhecida	6.07	6.43	82	41.38	-	-	-	-	-	-	-	-
38	Branca	4.53	6.17	80	40.35	-	-	-	-	-	-	-	-
39	Envelhecida	6.29	7.11	80	40.47	-	-	-	-	-	-	-	-
40	Envelhecida	6.29	6.89	79	43.78	-	-	-	-	-	-	-	-
41	Branca	5.20	5.26	82	41.02	cobre	500	-	crua	mono	jequitibá	15000	3 meses
42	Envelhecida	6.16	6.14	86	36.83	cobre	1200	-	crua	mono	carvalho	250	18 meses
43	Envelhecida	5.94	5.83	86	37.82	cobre	-	-	crua	mono	carvalho	200	1 ano
44	Envelhecida	6.36	6.48	86	42.15	cobre	300	-	crua	mono	carvalho	200	1 ano
45	Envelhecida	6.40	6.62	86	33.69	-	-	-	-	-	-	-	-
46	Branca	5.40	6.48	82	38.72	cobre	-	RB	crua	mono	jequitibá	300000	3 meses
47	Branca	5.50	5.21	82	44.18	-	-	-	-	-	-	-	-
48	Envelhecida	5.76	6.74	86	41.02	-	-	-	-	-	-	-	-
49	Branca	-	5.78	86	39.98	cobre	1000	-	crua	mono	-	-	-
50	Branca	5.63	4.46		43.7	-	-	-	-	-	-	-	-